

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LÖRENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JÄNECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20 —

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 10. November 1933

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt	Seite
ERHARD GRUNER-Dresden: Adsorptionssysteme von Kaolinen und Tonen mit Flüssigkeiten im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Plastizität. Mit 9 Figuren im Text. (22. Juli 1933.)	1
PANTA S. TUTUNDŽIĆ-Beograd: Elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode. (7. August 1933.)	19
K. MADHUSUDANAN PANDALAI und G. GOPALA RAO-Waltair: Physikochemische Untersuchung über die Rolle von Natriumsulfid in photographischen Entwicklern. (2. September 1933.)	23
BRUNO BLASER und PAUL HALPERN-Berlin: Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom. Mit 2 Figuren im Text. (24. August 1933.)	33
G. POTAPENKO-Pasadena: Über die Verwendung von Elektronenröhren und ungedämpften Hochfrequenzschwingungen in der quantitativen Spektralanalyse. Mit einer Figur im Text. (16. August 1933.)	44
ERNST JÄNECKE-Heidelberg: Über das Sieden geschmolzener reziproker Salzpaare. Das System (NaK) (ClJ). Mit 11 Figuren im Text. (26. August 1933.)	49
KURT ARNDT und EWALD HAUSMANN-Berlin: Die Bildung des Siliciumcarbids. Mit einer Figur im Text. (1. August 1933.)	66
ERICH BOYE-Darmstadt: Über die Löslichkeiten des Kupfer-2-chlorids in Wasser und die Umwandlungspunkte seiner Hydrate. Über das Tetrahydrat. Mit einer Figur im Text. (22. August 1933.)	75
F. ALTEN, H. WEILAND und E. HILLE-Berlin-Lichterfelde: Kolorimetrische Eisenbestimmungen mit Sulfosalicylsäure. (29. August 1933.)	81
WALTER PETZOLD-Jena: Komplexe Bromverbindungen des Antimons. (2. September 1933.)	92
I. KRITSCHESKI und R. K. IZKOWITSCH-Moskau: Das reziproke Salzpaar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KCl} \rightleftharpoons 2 \text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$ bei -10°C . Mit einer Figur im Text. (20. August 1933.)	103
WALTER FRANKE und ALFRED FREITAG-Breslau: Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans. VIII. Die Frage nach der Bestimmung des wahren MnO_2 -Gehaltes im Braunstein durch thermischen Abbau zu Mn_2O_3 . (12. September 1933.)	105
HARRO HAGEN und ADOLF SIEVERTS-Jena: Rheniumtribromid. (31. August 1933.)	111

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- F. ROLL: Zum Einfluß des Al und Co auf die Mischungslücke von Fe und Cu im festen Zustand. (18. Oktober 1933.)
- A. BENRATH und A. BLANKENSTEIN: Über Mischkristalle in der Vitriolreihe I. (19. Oktober 1933.)
- G. JANTSCH, N. SKALLA und H. GRUBITSCH: Zur Kenntnis der Halogenide der seltenen Erden. VIII. Vergleichende Untersuchungen über die Einwirkung von Wasserstoff auf die Chloride der seltenen Erden. (21. Oktober 1933.)
- G. JANTSCH und W. KLEMM: Über das Auftreten niedriger Wertigkeiten bei den Halogeniden der seltenen Erden. (21. Oktober 1933.)

(Fortsetzung auf Seite III des Umschlages)

Zeitschrift für **anorganische und allgemeine** **Chemie**

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Göttingen, E. WEDEKIND-Hann.-Münden u. Göttingen, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen

Band 215

Mit 63 Figuren im Text



1

9

3

3

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis

Original-Abhandlungen

Heft 1

Ausgegeben am 10. November 1933

	Seite
ERHARD GRUNER-Dresden: Adsorptionssysteme von Kaolinen und Tonen mit Flüssigkeiten im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Plastizität. Mit 9 Figuren im Text. (22. Juli 1933.)	1
PANTA S. TUTUNDŽIĆ-Beograd: Elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode. (7. August 1933.)	19
K. MADHUSUDANAN PANDALAI und G. GOPALA RAO-Waltair: Physikochemische Untersuchung über die Rolle von Natriumsulfid in photographischen Entwicklern. (2. September 1933.)	23
BRUNO BLASER und PAUL HALPERN-Berlin: Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom. Mit 2 Figuren im Text. (24. August 1933.)	33
G. POTAPENKO-Pasadena: Über die Verwendung von Elektronenröhren und ungedämpften Hochfrequenzschwingungen in der quantitativen Spektralanalyse. Mit einer Figur im Text. (16. August 1933.) . . .	44
ERNST JÄNECKE-Heidelberg: Über das Sieden geschmolzener reziproker Salzpaare. Das System (NaK) (ClJ). Mit 11 Figuren im Text. (26. August 1933.)	49
KURT ARNDT und EWALD HAUSMANN-Berlin: Die Bildung des Siliciumcarbids. Mit einer Figur im Text. (1. August 1933.)	66
ERICH BOYE-Darmstadt: Über die Löslichkeiten des Kupfer-2-chlorids in Wasser und die Umwandlungspunkte seiner Hydrate. Über das Tetrahydrat. Mit einer Figur im Text. (22. August 1933.)	75
F. ALTEN, H. WEILAND und E. HILLE-Berlin-Lichterfelde: Kolorimetrische Eisenbestimmungen mit Sulfosalicylsäure. (29. August 1933.) . . .	81
WALTER PETZOLD-Jena: Komplexe Bromverbindungen des Antimons. (2. September 1933.)	92

I. KRITSCHESKI und R. K. IZKOWITSCH-Moskau: Das reziproke Salzpaar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{KCl} \rightleftharpoons 2 \text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$ bei -10°C . Mit einer Figur im Text. (20. August 1933.)	103
WALTER FRANKE und ALFRED FREITAG-Breslau: Zur Kenntnis des drei- wertigen Mangans. VIII. Die Frage nach der Bestimmung des wahren MnO_2 -Gehaltes im Braunstein durch thermischen Abbau zu Mn_2O_3 . (12. September 1933.)	105
HARRO HAGEN und ADOLF SIEVERTS-Jena: Rheniumtribromid. (31. August 1933.)	111

Heft 2

Ausgegeben am 17. November 1933

PETER W. SCHENK und H. PLATZ-Frankfurt a. M.: Über das Schwefel- monoxyd. 3. Mitteilung. Die Entstehung des Schwefelmonoxyds bei einigen chemischen Umsetzungen. (9. September 1933.)	113
IDA und WALTER NODDACK-Berlin-Grünwald: Sauerstoff- und Halogen- verbindungen des Rheniums. Mit 4 Figuren im Text. (26. August 1933.)	129
B. SCHARNOW-Berlin-Charlottenburg: Über Mesoperrhenate. (18. Juni 1933.)	185
ROBERT SCHWARZ und GEORG TRAGESER-Frankfurt a. M.: Über die künst- liche Umwandlung von Feldspat in Kaolin. Mit 2 Figuren im Text. (20. September 1933.)	190
PRAFULLA CHANDRA RÂY und NRIPENDRA NATH GHOSH-Calcutta: Kom- plexe Platinverbindungen mit drei- und fünfwertigem Platin. VI. (24. Juli 1933.)	201
S. PIÑA DE RUBIES und M. AMAT BARGUES-Madrid: Analytische und quan- titative Linien von Silber, Arsen, Wismut, Cadmium, Kupfer, Queck- silber, Blei, Antimon und Zinn im Bogenspektrum zwischen $\lambda = 2330 \text{ \AA}$ und $\lambda = 3400 \text{ \AA}$. (19. September 1933.)	205
G. GRUBE und H. VOSSKÜHLER-Stuttgart: Elektrische Leitfähigkeit und Zustandsdiagramm bei binären Legierungen. 8. Mitteilung. Das System Lithium-Zink. Mit 3 Figuren im Text. (22. September 1933.) . . .	211

Heft 3—4

Ausgegeben am 1. Dezember 1933

E. BERL und F. W. ALTHOFF - Darmstadt: Beiträge zur Kenntnis des Bleikammerprozesses. VI. Untersuchungen über die Druckabhängig- keit der Schwefelsäurebildung mit Stickoxyden als Sauerstoffüber- träger. Mit 5 Figuren im Text. (10. September 1933.)	225
--	-----

F. FEIGL und P. KRUMHOLZ - Wien: Über Salze des Eisencarbonylwasserstoffs. Mit einer Figur im Text. (12. August 1933.)	242
SATYA PRAKASH - Allahabad: Herstellung und Eigenschaften von Gallerten der Zirkonsulfosalicylsäure. Mit einer Figur im Text. (2. September 1933.)	249
L. v. ZOMBORY und L. POLLÁK - Budapest: Über die Bestimmung der Quecksilber(I)- bzw. Bromid- und Chloridionen. (18. September 1933.)	255
A. KURTENACKER und ELISABETH FÜRSTENAU - Brünn: Die Überführung der Thioschwefelsäure in Polythionsäuren mit Hilfe von Katalysatoren. III. Mitteilung. Gesetzmäßigkeiten bei der Ausfällung von Arsen- oder Antimonsulfid. Mit 2 Figuren im Text. (20. April 1933.)	257
KARL GLEU - Jena: Ein Vorlesungsversuch zur Demonstration der „verkehrten Welt“ bei induzierten Reaktionen. (17. Oktober 1933.)	271
P. PFEIFFER und FR. TAPPERMANN - Bonn: Dipyridil- und phenanthrolinhaltige Komplexsalze zweiwertiger Metalle. (11. Oktober 1933.)	273
ROBERT SCHWARZ und PAUL ROYEN - Frankfurt a. M.: Über den Reaktionsmechanismus der Silanbildung. III. (10. Oktober 1933.)	288
PAUL ROYEN und ROBERT SCHWARZ - Frankfurt a. M.: Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIV. Mitteilung. Die Eigenschaften des Polygermens (GeH_2) _x . (10. Oktober 1933.)	295
GERHART JANDER und HANS WITZMANN - Göttingen: Über amphotere Oxyhydrate, ihre höhermolekularen Verbindungen und deren Lösungen. 21. Mitteilung. Über Iso- und Heteropolymolybdänsäuren, insbesondere die Phosphor-Molybdänsäuren. Mit 2 Figuren im Text. (28. September 1933.)	310
WILLY LANGE - Berlin: Das Gleichgewicht $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF} \rightleftharpoons \text{HSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{O}$ und seine Beeinflussung durch starke Säuren. Mit 3 Figuren im Text. (1. Oktober 1933.)	321
K. HILD und G. TRÖMEL - Düsseldorf: Die Reaktion von Calciumoxyd und Kieselsäure im festen Zustand. (12. Oktober 1933.)	333
WALTER BAUKLOH und OSKAR KLÖCKL - Berlin: Beitrag zur direkten Zementitbestimmung im Eisen. Mit 12 Figuren im Text. (8. Oktober 1933.)	345
R. SCHOLDER und H. WEBER - Halle a. S.: Das amphotere Verhalten von Metallhydroxyden. II. Über Zinkate. (17. Oktober 1933.)	355

	Seite
E. WILKE-DÖRFURT und TH. GUNZERT - Stuttgart: Über neue Salze der Perrheniumsäure. (17. Oktober 1933.)	369
W. N. IPATIEFF und CARL FREITAG-Chicago, U.S.A. und Berlin: Die Oxy- dation von Phosphor mit Wasser bei erhöhten Drucken und Tempe- raturen. (12. Oktober 1933.)	388
H. HEINRICH FRANCK und HELENE BANK - Berlin-Charlottenburg: Zur Chemie des Kalkstickstoffs. IV. Die Azotierungsgleichgewichte der Erdkalicarbonate mit Ammoniak und der Erdalkalioxyde mit Blau- säure. Mit 2 Figuren im Text. (9. September 1933.)	415

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 215, Heft 1

10. November 1933

Adsorptionssysteme von Kaolinen und Tonen mit Flüssigkeiten im Zusammenhang mit den Erscheinungen der Plastizität

VON ERHARD GRUNER

Mit 9 Figuren im Text

A. Vorbetrachtung

Es kann heute als gesichert gelten, daß das Problem der Plastizität weder von der rein physikalischen noch von der rein chemischen Seite aus vollkommen gelöst werden kann. Vielmehr kommt man immer mehr zu der Überzeugung, daß eine ganze Reihe von Eigenschaften sowohl der festen als auch der flüssigen Phase die Plastizität bedingen und beeinflussen. Das ist im besonderen bei den viel studierten plastischen Tonen und Kaolinen der Fall. Trotzdem wird es möglich sein, für die Ursache der Plastizität gewisse Erscheinungen verantwortlich zu machen. Es ist hier nicht der Ort, Historik und Methodik der Entwicklung des Begriffes der Plastizität zu geben. Das haben O. RUFF¹⁾, H. SALMANG²⁾ und W. EITEL³⁾ in vollkommener Weise getan. Es hat den Anschein, als ob die Neigung, die Plastizität auf rein physikalische Ursachen zurückzuführen, bei weitem überwiegt. Andererseits haben sich H. SALMANG und A. BECKER⁴⁾, vor allem aber O. RUFF und Mitarbeiter⁵⁾ mit dem Chemismus der Plastizitätserscheinungen näher auseinandergesetzt und gewisse Oberflächenreaktionen als den wesentlichsten Teil ihrer Ursachen erkannt. So begünstigen z. B. nach H. SALMANG und A. BECKER Flüssigkeiten die Bildsamkeit von Tonen in besonderer

¹⁾ O. RUFF, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 187.

²⁾ H. SALMANG, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 115.

³⁾ W. EITEL, Physikal. Chemie der Silikate. Leipzig 1929, S. 484ff.

⁴⁾ H. SALMANG u. A. BECKER, Sprechsaal **59** (1926), 389; H. SALMANG, Sprechsaal **61** (1928), 115.

⁵⁾ O. RUFF u. J. MOCZALA, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 193; O. RUFF u. W. GOEBEL, Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 220; O. RUFF u. B. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 14; O. RUFF u. A. RIEBETH, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 373.

Weise, die Hydroxyl- oder Wasserstoffgruppen in ihrem Molekül enthalten. Angesichts der viel verbreiteten Meinung, daß der Kaolinit, die Grundsubstanz aller Tone und Kaoline, als Anhydrid einer Aluminium-Kieselsäure betrachtet werden kann¹⁾, — neuere Untersuchungen von H. HIRSCH und W. DAWIHL²⁾ über den teilweisen Ersatz des Kaolinitwassers durch Alkali scheinen diese Ansichten zu bestätigen — würde diese Auffassung einer mehr chemischen Ursache der Plastizität mit den Befunden von O. RUFF³⁾ übereinstimmen, der für die Erscheinungen in manchen plastischen Systemen zu einem gewissen Teil chemische Reaktionen in „oberflächenaktiven Schichten“ verantwortlich macht.

Auf solchen Erkenntnissen weiter bauend, wird man Kriterien suchen müssen, die die entsprechenden Verhältnisse bei Tonen und Kaolinen klarer zu legen imstande sind. Gelegentlich der Untersuchung des Verhaltens verschiedener Kaoline und Tone zu flüssigem Ammoniak⁴⁾ wurde beobachtet, daß ammoniakfeuchte Tone und Kaoline ähnlich wie wäßrige Tonschlicker verformbar, d. h. plastisch sind. Der Zustand des Dispersionsmittels in solchen Schlickern ist seltsamerweise noch nicht bekannt. Er wird am eindeutigsten charakterisiert bzw. vergleichbar gemacht werden können auf Grund der Dampfdrucke, die die Dispersionsmittel in diesen Systemen zeigen. Bei dem System Ton/Wasser liegen Dampfdruckmessungen von A. SIMON und W. VETTER⁵⁾ vor. Hier werden die Abweichungen im Verlaufe der Ent- und Bewässerungskurven als Maß der Plastizität angesehen.

Die Auswahl der anzuwendenden Dispersionsmittel könnte nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen; doch kann man durch eine einfache Überlegung sagen: Sind die Ansichten von H. SALMANG und A. BECKER, vor allem aber die von O. RUFF richtig, dann muß die Bildung plastischer Massen von Tonen bzw. Kaolinen und Flüssigkeiten in um so steigenderem Maße erfolgen, je mehr das Dispersionsmittel die Fähigkeit hat, mit der festen Phase (Ton, Kaolin) in „oberflächenaktiven Schichten“ zu reagieren, ohne aber allzufeste chemische Bindungen einzugehen. Dann müssen aber auch die Dampfdrucke solcher Systeme während des isothermen Abbaues von dem Punkte an kontinuierlich absinken, an dem Bodenkörper vor-

¹⁾ W. J. VERNADSKY, Geochemie. Leipzig 1930, S. 108ff.

²⁾ H. HIRSCH u. W. DAWIHL, Ber. Dtsch. keram. Ges. **14** (1933), 97.

³⁾ O. RUFF, Ber. Dtsch. keram. Ges. **5** (1924/1925), 50.

⁴⁾ Vgl. Abschnitt B dieser Arbeit.

⁵⁾ A. SIMON u. W. VETTER, Ber. Dtsch. keram. Ges. **9** (1928), 216.

liegen, die das Dispersionsmittel lediglich in diesen oberflächenaktiven Schichten gebunden enthalten, d. h. beim Vorliegen von Bodenkörpern mit den Merkmalen mehr oder weniger starken adsorptiven Bindungsverhältnissen. Offenbar werden diejenigen Flüssigkeiten diesen Anforderungen am ehesten gerecht, deren charakteristische Atom- bzw. Molekülgruppen polare Gegensätze zu dem chemischen Verhalten des Kaolins bzw. der Tone zeigen. Dabei braucht sich die chemische Polarität vorerst keineswegs nur darin auszudrücken, daß — Kaolin als Säure bzw. Säureanhydrid betrachtet — es nur die hydroxylhaltigen Flüssigkeiten sind, die festere Bindungen mit ihnen eingehen können, wenngleich auch diese dabei eine überragende Rolle spielen werden. Ganz allgemein wird man von vornherein sagen können, daß der Grad der Polarität innerhalb der Flüssigkeitsmoleküle selbst, also das Dipolmoment, eine ausschlaggebende Rolle bei der Betrachtung dieser Systeme spielen wird. Danach dürften Flüssigkeiten ohne innere Polarität, Dipolmoment = 0, keine plastischen Massen mit Tonen und Kaolinen bilden. Die Dampfdruckkurven solcher Systeme müßten dann so verlaufen, daß der Dampfdruck der flüssigen Phase so lange erhalten bleibt, solange auch nur geringe Mengen davon im Bodenkörper vorhanden sind, und daß er dann sich außerordentlich rasch dem Nullwert nähert. Entsprechend müßten Flüssigkeiten mit hohem Dipolmoment starke adsorptive Bindungen an Tone und Kaoline aufweisen und die Dampfdrucke müßten sich gegen Ende zu allmählich dem Nullwerte nähern.

Tabelle 1 gibt die (extremen) Zahlenwerte¹⁾ der elektrischen Momente der als Dispersionsmittel verwendeten Flüssigkeiten an und gleichzeitig deren Eignung zur Bildung plastischer Massen mit Tonen und Kaolinen.

Tabelle 1

Elektrische Momente von Flüssigkeiten und deren Eignung zur Bildung plastischer Massen mit Tonen und Kaolinen

Dispersionsmittel	Elektrisches Moment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Bildung plastischer Massen
*CCl ₄	0,0	nicht plastisch
*C ₆ H ₆	0,0	" "
*CS ₂	0,32 0,0	" "
HJ	0,382	" "
CHCl ₃	0,95	" "
*CH ₃ ·NH·CH ₃	0,96	wenig plastisch
*H ₂ S	1,101 0,931	leidlich plastisch
*C ₂ H ₅ ·NH·C ₂ H ₅	1,20	" "

¹⁾ Aus LANDOLT-BÖRNSTEIN und aus P. DEBYE, Polare Molekeln; Leipzig 1929.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Dispersionsmittel	Elektrisches Moment $\mu \cdot 10^{18}$ e. s. E.	Bildung plastischer Massen
*C ₂ H ₅ ·O·C ₂ H ₅	1,22 1,10	sehr wenig plastisch
*CH ₃ ·NH ₂	1,31	gut plastisch
*C ₂ H ₅ ·NH ₂	1,33	" "
HCOOH	1,19	" "
C ₆ H ₅ J	1,25	nicht plastisch
C ₆ H ₁₁ OH (Cyklohexanol) . .	1,47	gut plastisch
*NH ₃	1,53 1,45	" "
C ₆ H ₅ Cl	1,52 1,64	nicht plastisch
C ₆ H ₅ Br	1,56	" "
C ₆ H ₅ ·NH ₂	1,51 1,6	gut plastisch
CH ₃ COOH	bis 1,7	" "
*CH ₃ OH	1,79	" "
*C ₂ H ₅ OH	1,73	" "
*SO ₂	1,83 1,61	nicht plastisch
*H ₂ O	1,87 1,79	hoch plastisch
C ₂ H ₅ Cl	2,05 1,98	nicht plastisch
C ₅ H ₅ N	2,11	" "
*CH ₃ ·CO·CH ₃	2,97 2,63	leidlich plastisch
CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ (Cyklohexan)	2,3	nicht plastisch
C ₆ H ₅ ·NO ₂	4,08 3,84	gut plastisch

Von den mit * bezeichneten Flüssigkeiten wurden die Dampfdrucke ihrer Systeme mit Ton bestimmt.

B. Eignung verschiedener Flüssigkeiten zur Bildung plastischer Massen mit Tonen

Bei der Prüfung auf Plastizität wurde im allgemeinen den Vorschlägen von O. RUFF und A. RIEBETH¹⁾ gefolgt, die dann Plastizität als vorliegend annahmen, wenn sich aus den betreffenden dünnflüssigen Schlickern durch Eingießen in eine Gipsform zusammenhängende rissefreie Formlinge herstellen ließen. Für sehr niedrigsiedende Flüssigkeiten mußte eine andere Arbeitsweise gesucht werden. Diese fand sich — bei aller nötigen Kritik²⁾, die hierbei anzulegen ist — mit Hilfe des BILTZ'schen Ammoniak-Extraktionsgefäßes.³⁾ Kaolin bzw. Ton befanden sich auf der Fritte des Gefäßes in einer etwa 2 cm hohen Schicht, auf die unter Verwendung geeigneter Kältebäder die betreffende Flüssigkeit kondensiert und darauf der Flüssigkeitsüberschuß entfernt wurde, so daß lediglich feuchte Schlicker zurückblieben. Wenn sich diese bei entsprechend tiefen Temperaturen auf der Fritte mit Hilfe eines Spatels zu Würfeln verformen bzw. diese sich wieder umformen ließen ohne zu zerbrechen, dann wurde in diesen Fällen Plastizität angenommen.

Die verwendeten Tone sind in Tabelle 2 näher bezeichnet; es sind typische Steinguttone.

Aus Tabelle 1 ergibt sich, daß Flüssigkeiten ohne Dipolmoment mit Tonen bzw. Kaolinen prinzipiell keine plastischen Massen bilden. Aber auch bei solchen mit merklichem oder gar erheblichem elektrischen

¹⁾ O. RUFF u. A. RIEBETH, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 373.

²⁾ O. RUFF u. A. RIEBETH, l. c., 387f.

³⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351.

Moment ist die Bildung plastischer Massen nicht Bedingung. Vielmehr gehört dazu ganz offenbar die Anwesenheit bestimmter Molekülgruppen. So sind z. B. in Übereinstimmung mit den Befunden von H. SALMANG und A. BECKER hydroxylhaltige Verbindungen in ganz hervorragendem Maße befähigt, Plastizität zu erzeugen. Verbindungen mit der Aminogruppe stehen ihnen nicht wesentlich nach. Außerdem geben NH_3 , H_2S , Aceton, Äther gute oder leidlich plastische Massen. Darüber soll in Teil D dieser Arbeit eingehender berichtet werden. Nicht befähigt dazu sind vor allem die Kohlenwasserstoffe an sich, deren Halogenderivate, ferner SO_2 , HJ usw.

Der Einfluß der Größe des Dipolmomentes kommt bei diesen qualitativen Versuchen noch nicht klar zum Ausdruck, weil die Dipolmomente vielfach sehr nahe beisammen liegen. Daß aber doch die Polarität bei vergleichbaren Verbindungen ausschlaggebend ist, soll weiter unten gezeigt werden.

C. Dampfdrucke von Systemen Ton (Kaolin)/Flüssigkeiten

Die Dampfdruckkurven wurden so aufgenommen, daß zunächst im Reaktionsgefäß des Tensi-Eudiometers Kaolin bzw. Ton (bei 120° getrocknet) mit der betreffenden Flüssigkeit getränkt und durch mehrmaliges Ausfrieren und Auftauen im Vakuum luftfrei gemacht wurde. Solange bei genügendem Flüssigkeitsüberschuß deren Dampfdrucke konstant blieben, konnte mit großen Volumengefäßen gearbeitet werden. Später, wenn man annehmen mußte, daß das Ende des Abbaues fast erreicht sei, wurde nur mit dem Rohrsystem abgebaut, um möglichst wenig Flüssigkeit in die Dampfform überzuführen und so das Ende des Abbaues, das ja dem System Ton/Flüssigkeit den entscheidenden Charakter verleiht, möglichst genau zu erfassen.

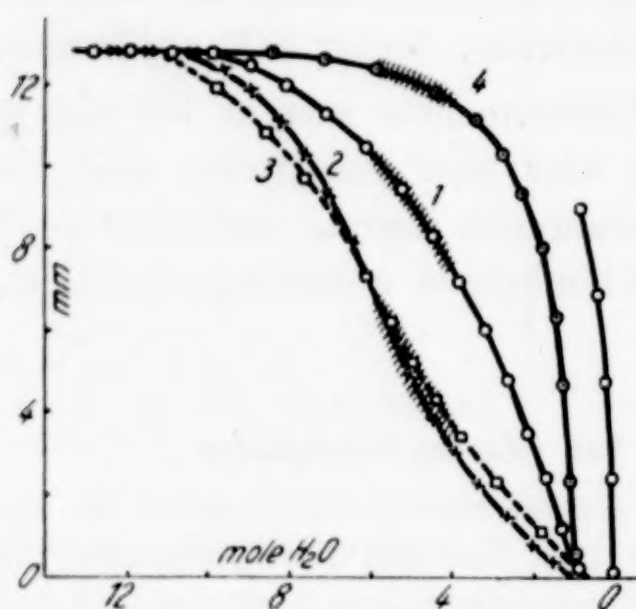
I. Plastische Systeme von Tonen (Kaolinen) mit Flüssigkeiten

a) System Ton (Kaolin)/Wasser

Es lag nahe, den kolloiden Anteilen der Tone, die in Abschnitt Ib näher charakterisiert werden sollen, den Allophantonen, eine gewisse Rolle bei der adsorptiven Zurückhaltung der letzten Anteile Wasser zuzuschreiben. Der Anteil, den diese kolloiden Beimengungen an den plastischen Eigenschaften der Tone haben, ist schon oft diskutiert worden, besonders von P. ROHLAND.¹⁾ Die Betrachtung des Verlaufes der Kurven der Fig. 1 muß aber zu der Ansicht führen, daß deren Einfluß zwar keineswegs zu leugnen ist, daß er aber auch

¹⁾ P. ROHLAND, Z. anorg. Chem. **31** (1902), 158.

nicht allzusehr überschätzt werden darf. Zwar zeigen die Kurven einen um so abgeflachteren Endverlauf, je reicher die Tone an kolloiden Substanzen sind (Kurve 1: Zettlitzer Kaolin mit 7,7%, Kurve 2: Lößthainer Ton mit 22,5%, Kurve 3: Wildsteiner Ton mit 22,6% Allophan-tonen), aber auch nach der später zu beschreibenden Entfernung (vgl. System Ton/Ammoniak) dieser kolloiden Beimengungen zeigt z. B. Zettlitzer Kaolin (Kurve 4, Fig. 1) beträchtliche Neigung, Wasser adsorptiv zurückzuhalten. Wenngleich man



1: Zettlitzer Kaolin, 15°; 1a: Zettlitzer Kaolin, 35°; 2: Lößthainer Ton, 15°; 3: Wildsteiner Ton, 15°; 4: Allophan-freier Zettlitzer Kaolin, 15°

Fig. 1. System Ton/H₂O

auch üblicherweise von „Adsorption“ spricht, so muß man sich doch bewußt bleiben, daß die Mengen Wassers, um die es sich dabei handelt, weit über das bei Adsorptionen übliche Maß zurückgehaltenen Wassers hinausgehen.¹⁾ Wenn der Bodenkörper (Zettlitzer Kaolin) bei 15° noch etwa 1,5 Mole Feuchtigkeitswasser enthält, ist der Dampfdruck bereits weit unter 1 mm herabgesunken.

Kurve 1a (Fig. 1) zeigt die Abgabe dieses letzten Anteiles, die bei 35° meßbar bis zum Ende führt.

„Lufttrockene“ Tone bzw.

Kaoline enthalten nach praktischer

Erfahrung noch etwa 8% Wasser. Das sind 1,5 Mole. Offenbar stehen diese Befunde in engem Zusammenhang miteinander. Näheres darüber, sowie über die Auswirkung der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse für die keramische Industrie sollen demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Normaler geschlämmter Zettlitzer Kaolin (Fig. 1, Kurve 1) zeigt, mit Wasser angemacht, den Dampfdruck des reinen Wassers bis zu einem Feuchtigkeitsgehalt von 9–10 Molen Wasser. Von hier ab setzt bei der weiteren Entwässerung der Abfall in der Dampfdruckkurve ein. Derselbe Zettlitzer Kaolin braucht aber, um eine plastische Masse zu bilden, etwa 30–35% Anmachewasser. Dessen Bestimmung, wie auch die der Menge anderer Anmacheflüssigkeiten, geschah nach H. HECHT²⁾ durch Wägung plastischer Tonmassen vor

¹⁾ Vgl. O. RUFF u. A. RIEBETH, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 373.

²⁾ H. HECHT, Lehrbuch d. Keramik. Berlin u. Wien 1930, S. 37.

und nach der Entfernung des Dispersionsmittels durch Trocknen. Eine solche Menge Wasser entspricht einem Gehalte von 4—5 Molen. Die „Zone der Plastizität“, in den Kurven durch Schraffierung kenntlich gemacht, liegt also mitten im Gebiete des Druckabfalles der Dampfdruckkurve. Von geringen Verschiebungen zunächst abgesehen, zeigt sich beim System Ton/Wasser stets das gleiche Bild: Noch bevor die Entwässerung bis zur Bildung eines plastischen Ton-schlickers führt, beginnt der Abfall des Wasserdampfdruckes. Nur bei dem allophanfrei gemachten Zettlitzer Kaolin (Kurve 4, Fig. 1) liegt die Zone der Plastizität am Anfange des Druckabfallgebietes. Je weniger plastisch die Gemische aus Ton (Kaolin) und Flüssigkeiten sind — (allophanarme) Kaoline sind meist weniger plastisch als (allophanreiche) Tone — desto mehr neigt die Kurve zu steilerem Abfall und desto mehr ist das Gebiet plastischer Massen innerhalb des Systems nach dem wagerechten Teile der Kurve zu verschoben. Das ist, wie gezeigt werden wird, durchweg der Fall und scheint von Wichtigkeit für die Deutung des plastischen Zustandes von Tonen und Kaolinen zu sein.

b) System Ton (Kaolin)/Ammoniak

Bei der Untersuchung des Systems Ton (Kaolin)/Ammoniak lag die Möglichkeit vor, daß das flüssige Ammoniak entwässernd auf den Kaolinit bzw. auf gewisse Bestandteile des Tones einwirken konnte. Denn die Behandlung wasserhaltiger Silikate mit flüssigem Ammoniak nach dem Verfahren von W. BILTZ und E. RAHLFS¹⁾ hat sich für die Erkennung gewisser Differenzierungen in der Wasserbindung dieser Silikate bestens bewährt.²⁾ Bei der Entwässerung der Aluminiumkieselsäure $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ konnten E. GRUNER und E. HIRSCH³⁾ zeigen, daß diese ein Mol Wasser verliert und dabei in eine dem Kaolinit gleichartig zusammengesetzte aber amorphe, d. h. mit ihm nicht identische Substanz übergeht. Da andererseits dieses durch flüssiges Ammoniak entfernbare eine Mol Wasser sauren Charakter hat und durch Na_2O ersetzbar ist³⁾, wobei der einfachste Permutit $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entsteht, kann man diesen Entwässerungsvorgang nach



¹⁾ W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. u. allg. Chem. **166** (1927), 351.

²⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **204** (1932), 321; E. GRUNER, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 385.

³⁾ E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 337.

formulieren. Die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (amorph) = $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{H}_4\text{O}_9]$ ist also das Anhydrid dieser Aluminiumkieselsäure.

Unter diesen Umständen war es wünschenswert und für die Kenntnis des Systems (Kaolin) Ammoniak notwendig, zu wissen, wie sich natürliche Kaoline und Tone, deren Hauptbestandteil der Kaolinit ist, flüssigem Ammoniak gegenüber verhalten.

H. LEHMANN und W. NEUMANN¹⁾ haben kürzlich gezeigt, daß diejenigen Anteile Wasser, die zwischen 200 und 400° die Tonsubstanz verlassen, dem Allophangehalt des Tones zuzuschreiben sind, während das eigentliche Kaolinitwasser erst oberhalb 400°, am stärksten zwischen 700 und 800° entweicht. Auf Grund der Tatsachen, daß das Endprodukt der Entwässerung der Aluminium-Kieselsäure mit flüssigem Ammoniak der Körper $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (amorph) ist und der außerordentlich festen Wasserbindung im Kaolinit muß man von vornherein erwarten, daß weniger das eigentliche Kaolinitwasser mit flüssigem Ammoniak reagieren wird, als das des Allophananteiles. Daß das tatsächlich so ist, geht aus den in Tabelle 3 enthaltenen Versuchsergebnissen hervor, während Tabelle 2 die von H. LEHMANN und W. NEUMANN ermittelten Zusammensetzungen der untersuchten Tone wiedergibt.²⁾

Tabelle 2
Zusammensetzung der verwendeten Kaoline und Tone
(nach H. LEHMANN und W. NEUMANN)

	Zettlitzer Kaolin, in %	Pilsener Kaolin, in %	Löthainer Ton, in %	Wildsteiner Ton, in %
Al_2O_3	38,36	36,45	27,57	38,53
SiO_2	46,95	49,04	59,86	46,75
CaO	0,28	0,27	0,33	0,21
MgO	0,12	0,16	0,17	Spur
Alkalien	0,18	1,29	0,85	0,55
Fe_2O_3	0,83	0,69	0,77	1,12
H_2O	13,12	12,16	10,39	12,89
Allophanton	7,67	14,34	22,51	22,59
Kaolinit	92,33	85,66	77,49	77,41

Bevor die Tonproben zur Ammoniakextraktion gelangten, wurden sie, um die meist vorhandenen Humusstoffe zu entfernen, mit Tetrachlorkohlenstoff längere Zeit im SOXHLET'schen Apparat extrahiert. Erst nach deren Entfernung konnte das Wasser der Tone vor (und nach) der Behandlung mit flüssigem Ammoniak ohne Bedenken als Glühverlust bestimmt werden.

¹⁾ H. LEHMANN u. W. NEUMANN, Ber. Dtsch. keram. Ges. **12** (1931), 327.

²⁾ Herr Dr.-Ing. LEHMANN, Leiter des Forschungslaboratoriums des Villeroy- u. Boch-Konzernes, war so freundlich, mir die gleichen von ihm und W. NEUMANN verwendeten Kaoline und Tone zur Verfügung zu stellen.

Die Dauer der Ammoniakextraktion betrug meist etwa 5—6 Tage, bei anfangs täglich zweimaligem, später einmaligem Ersatz des Ammoniaks. Zur näheren Charakterisierung der Ammoniakextraktionsprodukte wurden je 0,5 g 3 Stunden lang mit 12%iger Salzsäure unter öfterem Umschütteln ausgekocht, gewaschen und danach wieder je 3 Stunden lang mit 2 n-Sodalösung auf dem Wasserbade digeriert.¹⁾ Nach gründlichem Auswaschen und Trocknen bei 110° gelangten die extrahierten Proben dann zur Analyse. Denn mit der Entfernung des an den Allophananteil gebundenen Wassers wird dessen Tonerde und Kieselsäure salzsäure- bzw. sodalöslich. Bis zu einem gewissen Teile ist dies schon vor der Entwässerung des Allophananteils möglich.

Die ammoniakfeuchten Tone sind fast ebenso plastisch wie wäßrige Tonschlicker. Sie zerfallen jedoch nach dem Verdunsten des Ammoniaks, das aber verhältnismäßig lange auf sich warten läßt, zu trockenem, weißen Tonstaub. Infolge der Bildung plastischer Massen bereitet die Extraktion der Tone experimentell größere Schwierigkeiten als die anderer nicht plastischer Silikate; so verstopft sich beispielsweise die Filterplatte des Extraktionsgefäßes in außerordentlich störender Weise.

Tabelle 3
Ammoniakextraktion der Tone und Kaoline

	Dauer der Ex- traktion in Tagen	% Wasser vor der Extrak- tion	% H ₂ O nach der Extr. und Entfernung lösl. Anteile	Lösliche Anteile nach der Extr. in %	Kaolinit- gehalt in %	
					GRU- NER	LEH- MANN
Zettlitzer Kaolin .	10	13,12	12,70	9,3	90,7	92,3
Pilsener Kaolin. .	15	12,16	11,90	15,8	84,2	85,7
Löthainer Ton . .	15	10,39	10,11	25,1	74,9	77,5
Wildsteiner Ton .	15	12,89	10,55	21,0	79,0	77,4

Aus den Werten der Tabelle 3 geht hervor, daß die Entwässerung der Kaoline und Tone mit flüssigem Ammoniak sich ausschließlich auf deren Allophananteil beschränkt. Der Kaolinit selbst verhält sich ebenso indifferent zu flüssigem Ammoniak wie die ihm formelgleiche amorphe Aluminium-Kieselsäure aus Permutiten. Mit der Entwässerung des Allophananteiles wird dieser selbst säure- bzw. sodalöslich. Der Rückstand ist reiner Kaolinit ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, theoretisch 13,9% Wasser). Das bedeutet, daß hierbei praktisch der gleiche Erfolg erzielt wird wie beim Erhitzen der Kaoline und Tone auf 400°. Das ist ein besonderer Vorteil. Denn schon H. LEHMANN und W. NEUMANN deuten an, daß beim thermischen Entwässern bis 400° bezüglich der Allophanbestandteile Al_2O_3 und SiO_2 Um-

¹⁾ A. PFAFF u. F. STEINBRECHER, Sprechsaal 58 (1925), 231.

lagerungen, Kristallisationen und Reaktionen eintreten könnten, die sich in einer um so merklicheren Unlöslichkeit dieser Bestandteile kenntlich machen, je länger und bei je höherer Temperatur die Erhitzung vorgenommen worden ist. Das scheint auch tatsächlich der Fall zu sein, denn die Mengen der mittels Ammoniakextraktion gefundenen Allophananteile sind fast durchweg etwas größer als die durch Erhitzen gefundenen.

Beim isothermen Abbau von ammoniakfeuchten Tonen wird sich nach alledem im Reaktionsgefäß mit zunehmender Entfernung des Ammoniaks das von ihm aus dem Ton herausgelöste Wasser anreichern, schließlich auskristallisieren und so die Beurteilung der Ammoniakdampfdruckkurve erschweren. Aus diesem Grunde wurden die Kaoline bzw. Tone vor der Untersuchung ihrer Systeme mit Ammoniak erst einmal mittels flüssigem Ammoniak entwässert.

Fig. 2 zeigt die Dampfdruckkurve, die für Zettlitzer Kaolin und für Wildsteiner Ton fast zusammenfallen. Die Adsorption des Ammoniaks ist gegenüber der von Wasser gering, entsprechend dem kleineren Dipolmoment. Aller-

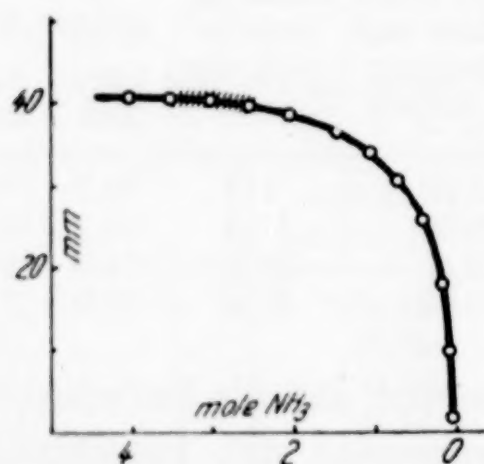
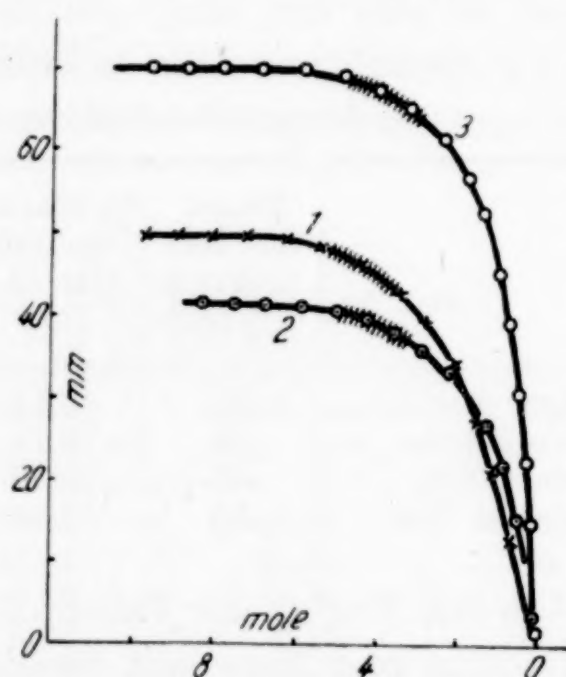


Fig. 2. System Ton/ NH_3
— -78°

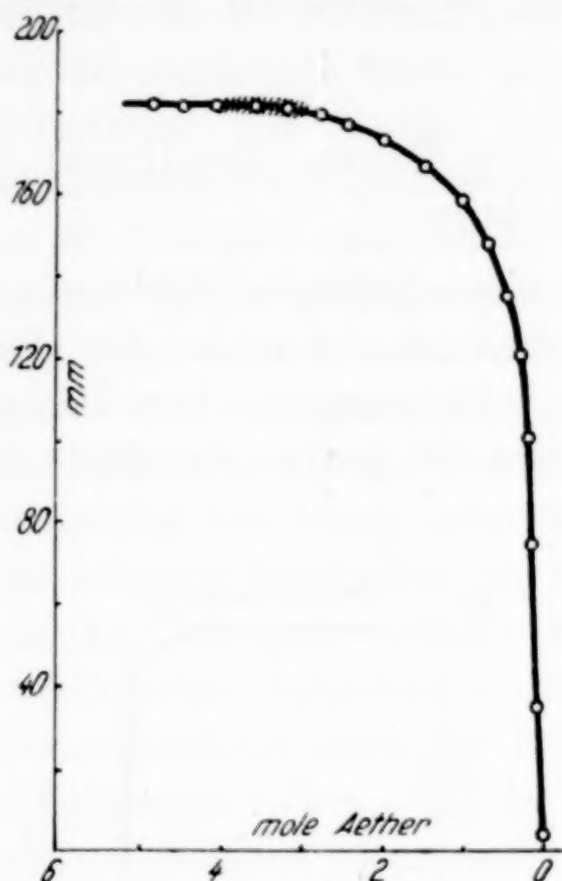
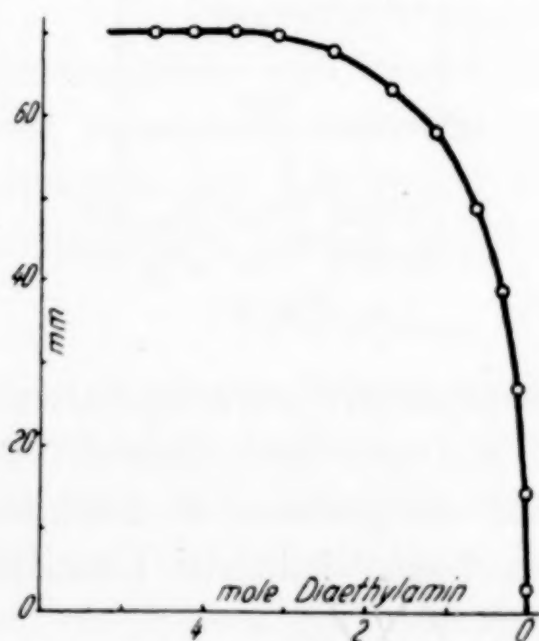
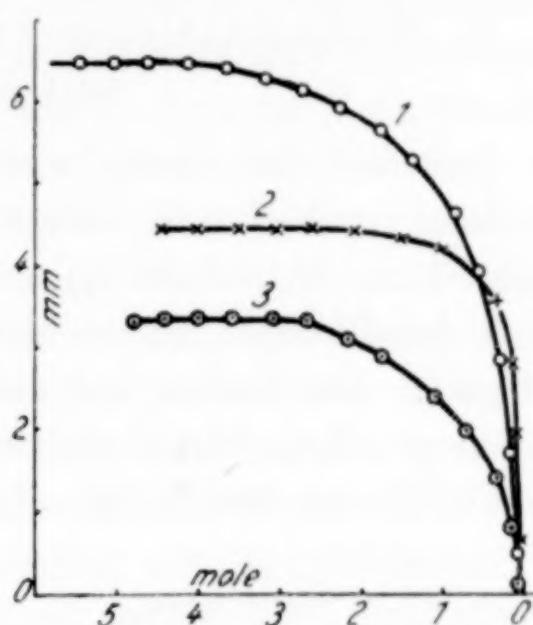


1: Zettlitzer Kaolin, CH_3OH , 10°
2: Zettlitzer Kaolin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 10°
3: Zettlitzer Kaolin, Aceton, 0°
Fig. 3. System Ton/Alkohol;
Ton/Aceton

dings muß man beachten, daß nur die Kurven allophanfreier Tone miteinander vergleichbar sind! Die Plastizitätszone liegt bei einem Gehalte von etwa 2—3 Molen Ammoniak. Während diese Zone beim System Ton-Wasser innerhalb des Gebietes des Druckabfalles liegt, ist sie hier bereits etwas in den wagerechten Teil der Kurve verschoben, d. h. in das Gebiet der überschüssigen flüssigen Phase.

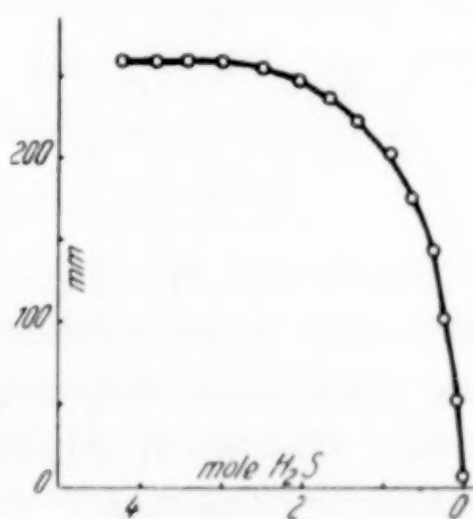
c) Systeme von Ton (Kaolin) mit Alkoholen

Die Fähigkeit von Alkoholen, mit Tonen und Kaolinen plastische Massen zu bilden, ist sehr groß, und dementsprechend beginnt das Absinken des Dampfdruckes bei Methylalkohol bereits bei einem Gehalte von etwa 6 Molen CH_3OH , bei Äthylalkohol bei etwa

Fig. 4. System Ton/Äther, 0° Fig. 5. System Ton/Diäthylamin, 0° 

1: Zettlitzer Kaolin, Methylamin, -78° ; 2: Zettlitzer Kaolin, Dimethylamin, -78° ; 3: Zettlitzer Kaolin, Äthylamin, -78°

Fig. 6. Systeme Ton/Amine

Fig. 7. System Ton/ H_2S , -78°

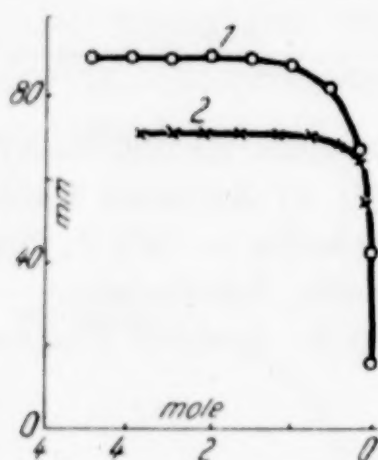
5 Molen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ pro Mol Kaolin. Auch hier liegt bei beiden Dispersionsmitteln das Existenzgebiet der plastischen Masse in den abfallenden Teilen der Dampfdruckkurven (Fig. 3, Kurve 1 und 2). Immerhin zeigt aber der Vergleich mit den entsprechenden Kurven bei wäßrigen Tonschlickern, daß Alkohole weniger plastische Wirkungen

aufweisen als Wasser, entsprechend den Zahlenwerten der Dipolmomente Wasser 1,87, Methylalkohol 1,73 und Äthylalkohol 1,79.

d) Die Systeme von Tonen mit anderen Flüssigkeiten, die plastische Massen bilden, werden in Abschnitt D erwähnt werden (Fig. 4, 5, 6, 7).

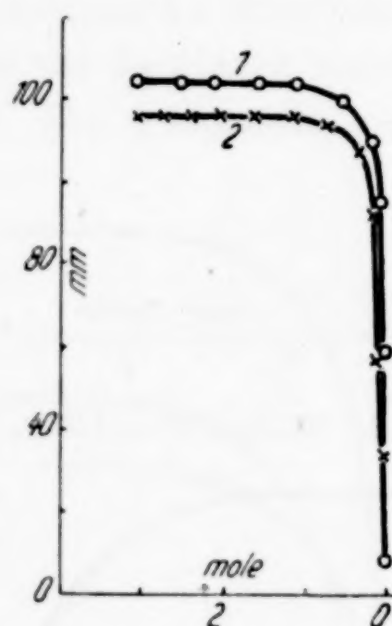
II. Nichtplastische Systeme von Tonen (Kaolinen) mit Flüssigkeiten

Das Bild der Dampfdruckkurven nichtplastischer Systeme mit Kaolinen und Tonen entspricht ausnahmslos den in der Vorbetrachtung (Abschnitt A) gestellten Anforderungen: Der Dampfdruck der flüssigen Phase bleibt konstant bis fast an das Ende des Abbaues. Die Kurve hat nahezu das Aussehen einer Treppenkurve, deren Steilabfälle an den Ecken abgerundet



1: System Ton/ CS_2 , 0°
2: System Ton/ SO_2 , 65°

Fig. 8



1: System Ton/ CCl_4 , 20°
2: System Ton/ C_6H_6 , 20°

Fig. 9

sind (Fig. 8 und 9). Die Mengen der adsorptiv zurückgehaltenen Flüssigkeiten liegen durchweg unter 1 Mol pro Mol Kaolin. Die hierher gehörenden Dispersionsmittel sind die gleichen, die auch rein qualitativ (Tabelle 1, Abschnitt B) den Tonen keinerlei plastische Eigenschaften erteilen.

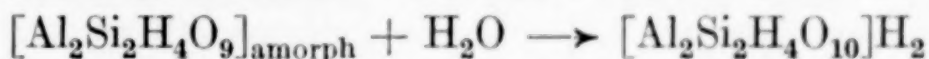
D. Theoretische Betrachtungen

O. RUFF und Mitarbeiter (l. c.) haben bei ihren Untersuchungen vielerlei plastischer Massen als Ursache der Plastizität die eingangs erwähnte Hypothese der Reaktion zwischen fester Phase und Dispersionsmittel in oberflächenaktiven Schichten und der Bildung von Flüssigkeitshüllen um jedes einzelne Teilchen der festen Phase in-

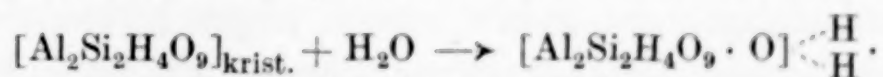
folge polarer Ausrichtung der Ionen bzw. Moleküle des Dispersionsmittels aufgestellt. In diese Hypothese lassen sich die eben mitgeteilten Befunde zwanglos eingliedern.

Kaolin ist vielfach als Säureanhydrid betrachtet worden, besonders von W. J. VERNADSKY (l. c.) und W. PUKALL¹⁾, ohne daß aber die zugehörige Säure, die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch Hydratation von Kaolin bisher hätte dargestellt werden können. Auf anderem Wege ist diese Aluminium-Kieselsäure und ihr Anhydrid von W. PUKALL¹⁾ und von E. GRUNER und E. HIRSCH (l. c.) erhalten worden. Trotz mancherlei Unterschiede (leichte Hydratation des Anhydrides der Aluminium-Kieselsäure) zwischen dem kristallinen Kaolin und dem amorphen Anhydrid sind doch gewisse Übereinstimmungen in ihrem Verhalten zu beobachten, vor allem leichte Anlagerung von Alkali unter Bildung entsprechender Salze und große Beständigkeit gegenüber der entwässernden Wirkung flüssigen Ammoniaks. Vielfach verläuft aber gerade die Hydratation gewisser kristallisierter Anhydride ungleich langsamer als die gleichartig zusammengesetzter amorpher Körper. Damit würde auch die Tatsache im Einklange stehen, daß die Plastizität der Kaoline beim längeren Lagern („Mauken“) zunimmt.

Die Hydratation würde dann durch das Schema

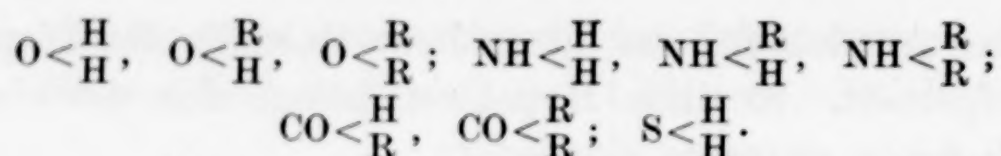


wiederzugeben sein, wobei zwischen dem rein chemischen Vorgange beim amorphen Anhydrid und dem mehr physikalischen (unvollständigen) der Adsorption von Wasser durch Kaolin nur graduell unterschieden werden kann, etwa im Sinne des Schemas



Aus diesem Schema ergibt sich aber, daß zur Regeneration des Anhydridkomplexes nur ein Dipol verwendet werden kann, der die Fähigkeit hat, sich mit einem einem Sauerstoffatom äquivalenten Teil an den Anhydridkomplex anzulagern, wobei andere Dipole als $\text{O} <$ als diesem Silikatkomplex artfremd von vornherein geringere Neigung haben müßten, sich ihm anzugliedern. In der Tat zeigt sich nun, daß von den untersuchten Flüssigkeiten ausschließlich solche mit Tonen und Kaolinen plastische Massen bilden, d. h. Adsorptionsverbindungen geben, die diese Bedingungen erfüllen. Es sind dies Verbindungen, die den folgenden oder ähnlichen Typen angehören:

¹⁾ W. PUKALL, Ber. **43** (1910), 2078.



R ist ein einwertiges organische Radikal von beliebiger Größe und Zusammensetzung, seltener ein anorganischer Säurerest.

Es ist auffallend, daß die Vertreter dieser Gruppen, die mit Kaolinen plastische Massen geben, Dipole darstellen, die einen stark asymmetrischen Bau aufweisen. Wasser, dessen Wasserstoffatome nach F. HUND¹⁾ einen Winkel von 180° mit der Sauerstoffbrücke bilden, zeigt die allergrößte Neigung, Adsorptionsverbindungen mit Kaolin zu bilden, trotzdem sein elektrisches Moment nur von mittlerer Größe ist ($1,8 \cdot 10^{-18}$). In seiner Neigung zur Bildung von Adsorptionsverbindungen mit Kaolin wird es aber durch die chemische Verwandtschaft der beiden Komponenten bzw. durch die chemische Stabilität der entstandenen Aluminium-Kieselsäure unterstützt. Die Dipolmomente der Alkohole (Typus $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$) sind etwas kleiner als das des Wassers ($1,7-1,8 \cdot 10^{-18}$). Sie weisen aber nach K. L. WOLF²⁾ eine Sauerstoffbrücke mit einem Winkel von 110° auf, gehören also ebenfalls noch zu den hoch asymmetrischen Dipolen. Ihre Plastizitätswirkung ist deshalb nicht wesentlich geringer als die von Wasser. Sehr geringe Neigung, plastische Massen mit Tonen und Kaolinen zu bilden, zeigt Äther (Typus $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$), obgleich sein Dipolmoment noch erheblich ist ($1,1-1,2 \cdot 10^{-18}$). Doch ist der Winkel, den seine Substituenten R mit der Sauerstoffbrücke bilden, bereits sehr stumpf, und demgemäß ist auch seine Fähigkeit, Anlagerungsverbindungen zu geben, stark abgeschwächt. Mit diesen Betrachtungen stehen die Dampfdruckkurven, die diese Flüssigkeiten in ihren Systemen mit Tonen und Kaolinen geben, durchaus im Einklange.

Offenbar liegen die Dinge hier ebenso wie bei der Bildung von komplexen Verbindungen mit Dipolen: Nicht nur die Größe des elektrischen Momentes bestimmt die Fähigkeit zur Komplexbildung, sondern vor allem das Volumen der Dipolmoleküle. Ebenso wie keine Komplexverbindungen mit Dipolen von Halogenkohlenwasserstoffen bekannt sind, weil ihr Bau nur wenig asymmetrisch, d. h. ihr Volumen sehr groß ist, so sind auch diese Verbindungen trotz ihres zum Teil erheblichen elektrischen Momentes ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} = 1,5-1,6 \cdot 10^{-18}$)

¹⁾ F. HUND, Z. Physik **31** (1925), 81.

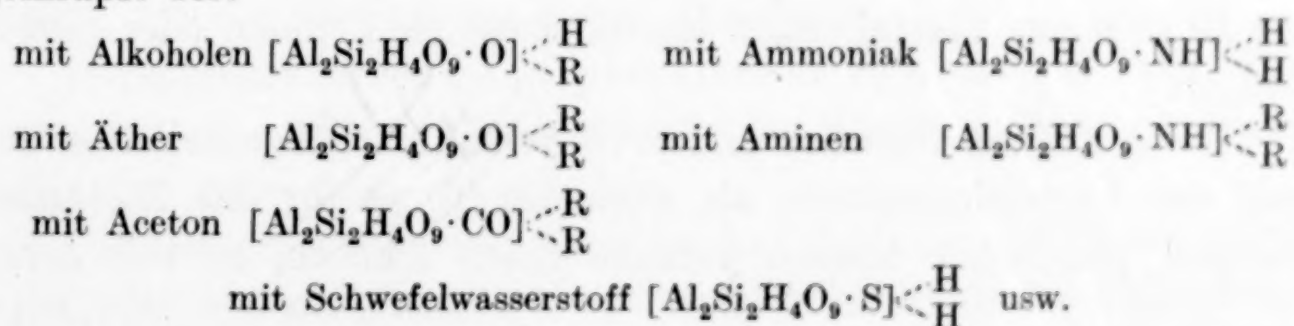
²⁾ K. L. WOLF, Z. phys. Chem. **3** (1929), 128.

nicht in der Lage, Adsorptionsverbindungen mit Kaolin zu geben, was wiederum gleichbedeutend ist mit ihrem Unvermögen zur Bildung plastischer Massen.

Zu den Dipolen mit stark asymmetrischem Aufbau gehören auch das Ammoniak und dessen Derivate, die Amine, die aber nach O. STEIGER¹⁾ mit zunehmender Substitution des Wasserstoffes durch Kohlenwasserstoffreste eine zunehmende Verflachung ihres pyramidalen Aufbaues erleiden. Damit im Zusammenhang steht deren abnehmende Neigung, Adsorptionsverbindungen mit Kaolinen einzugehen, je weitgehender die Wasserstoffatome substituiert sind. Berücksichtigt man überdies, daß die Gruppe $\text{NH} <$ dem Wesen des Silikatkomplexes artfremd ist, so wird der erheblich früher einsetzende Steilabfall ihrer Dampfdruckkurven in ihren Systemen mit Tonen (im Gegensatz zu den vergleichbaren Systemen $\text{Ton/O} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$, $\text{O} < \begin{smallmatrix} \text{R} \\ \text{R} \end{smallmatrix}$) erklärlich.

Während man bei den Dipolen vom Typus $\text{O} <$ annehmen muß, daß dieser sich mit seiner Sauerstoffspitze an das Kaolinmolekül anlagert, so muß man bei den Dipolen des Ammoniaks und der Amine zu der Vorstellung greifen, daß nicht die mit dem Stickstoff besetzte Spitze der gleichseitigen Pyramide, die den Dipol darstellt, diese Funktion erfüllt, sondern eine der Kanten mit der Verbindungslinie $\text{N}—\text{H}$. Dann ist auch die Bedingung erfüllt, die der Chemismus der Regeneration des Kaolinanhydrides fordert: Daß es nur zweiwertige Molekülgruppen sein können, die an Stelle eines Sauerstoffatoms in den negativen Teil der Aluminium-Kieselsäure eintreten.

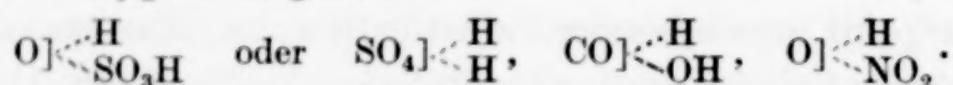
Die Anlagerung dieser Typen sei in den folgenden Schemata wiedergegeben, wobei einerseits an die Ausführungen bei der Hydratation des Aluminium-Kieselsäureanhydrides und des Kaolinanhydrides, andererseits an die übliche Darstellung von Dipolen angeknüpft sei:



Wasserstoffgruppen, z. B. in Säuren, denen H. SALMANG und A. BECKER (l. c.) die Fähigkeit zur Bildung plastischer Massen zu-

¹⁾ O. STEIGER, Helv. phys. Act. 3 (1930), 161.

schreiben, müssen keineswegs Plastizität hervorrufen. Das beweist die Unfähigkeit von Jodwasserstoff (im verdichteten Zustande) dazu. Wenn Schwefelsäure, Ameisensäure usw. plastische Massen mit Tonen und Kaolinen bilden, so deshalb, weil sie sich in die oben besprochenen Typen eingliedern:



Denn nach G. BRIEGLEB¹⁾ liegt die Polarität der einfachsten organischen Säuren in der Carboxylgruppe, die eine beträchtliche Winkelung ihrer Komponenten aufweist. Die gleichen Gesichtspunkte gelten auch für die Nitrogruppe.²⁾ Die plastische Wirkung, die Salpetersäure und Nitrobenzol in ihren Mischungen mit Tonen zeigen, sind darauf zurückzuführen.

Andererseits muß aber auch die Menge des solcherart zurückgehaltenen Wassers bzw. anderer Flüssigkeiten berücksichtigt werden. Formelmäßig müßte pro Mol Kaolinit einfacher Formelgröße 1 Mol Wasser zurückgehalten werden. Die Kurven zeigen aber ausnahmslos eine viel größere Flüssigkeitsmenge an, bei Wasser z. B. (Zettlitzer Kaolin) etwa 9 Mole. Hier müssen nun die statischen Erwägungen Platz greifen, die zu dem von O. RUFF und B. HIRSCH³⁾ entworfenen Bilde der Plastizität führten: „Die Erscheinungen der Plastizität lassen sich am besten mit Annahme eines Diffusionsgleichgewichtes der leichtbeweglichen Wasserstoffionen zwischen dem Innern der Quarzkörner — in unserem Falle Tonteilchen — und dem Dispersionsmittel und der dadurch bedingten Bildung von polar ausgerichteten Molekülschwärmen an der Oberfläche der Quarzkörner — Tonteilchen — als ‚Hüllenbildung‘ erklären.“

Tonsuspensionen sind kataphoretisch negativ geladen. Somit liegen hier ganz die gleichen Verhältnisse vor, wie sie O. RUFF und B. HIRSCH bei der Besprechung plastischer Massen aus Quarz erörtert haben. Infolge dieser großen Analogie erübrigt es sich also, den RUFF'schen Vorstellungen irgend etwas zu nehmen oder hinzuzufügen.

Wenn andere Forscher andere physikalische Eigenschaften sowohl des Dispersionsmittels als auch des Tones für das Zustandekommen plastischer Massen verantwortlich machen, so soll deren

¹⁾ G. BRIEGLEB, Z. phys. Chem. **10** (1930), 205.

²⁾ Vgl. VAN ARKEL u. DE BOER, Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung. Leipzig 1931, S. 201.

³⁾ O. RUFF u. B. HIRSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **173** (1928), 14.

Einfluß keineswegs bestritten werden. Denn sicherlich spielen Form, Härte, Korngröße der festen Phase, Oberflächenspannung, Viskosität, Adhäsion usw. der flüssigen Phase eine nicht zu unterschätzende Rolle und werden sich besonders hinsichtlich des Grades der Plastizität gewiß bemerkbar machen.¹⁾ Aus Gründen, die schon H. SALMANG²⁾ eingehend erörtert hat, gehören Systeme, die ausschließlich durch Adhäsionswirkung (z. B. mit Maschinenöl, Teer usw.) plastische Massen bilden, nicht hierher. Es hat also den Anschein, als ob gerade den auf der Grenze zwischen chemischen und physikalischen Vorgängen stehenden Reaktionen eine weitaus größere Bedeutung für die Bildung plastischer Massen mit Tonen und Kaolinen zukommt als anderen, experimentell weniger kontrollierbaren und in außerordentlichem Maße von zufälligen Zuständen abhängigen Einflüssen.

Es ergibt sich: Für die Bildung plastischer Massen aus Tonen und Kaolinen mit Flüssigkeiten müssen grundsätzlich zwei Forderungen erfüllt sein:

1. Das Dispersionsmittel muß ein asymmetrischer Dipol sein.
2. Dieser asymmetrische Dipol muß so beschaffen sein, daß er einen einem Sauerstoff äquivalenten negativen Teil zur Regenerierung des Kaolinanhydrides verwenden kann.

Zusätzlich gilt:

3. Größe des elektrischen Momentes, Grad der Asymmetrie des Dipols, die chemische Verwandtschaft des Kaolinitmoleküls zu diesem Dipol bedingen den Grad der Anlagerungsfähigkeit und damit den Grad der Plastizität.

Zusammenfassung

1. Es werden die Dampfdruckkurven von Systemen aus Tonen und Kaolinen mit verschiedenen Flüssigkeiten nach der dynamischen Methode bestimmt. Der Endverlauf dieser Kurven ist charakteristisch für die Beurteilung dieser Systeme:

Dampfdruckkurven nichtplastischer Systeme mit Tonen verlaufen bis zur nahezu völligen Abgabe der flüssigen Phase wagerecht und fallen dann fast senkrecht ab.

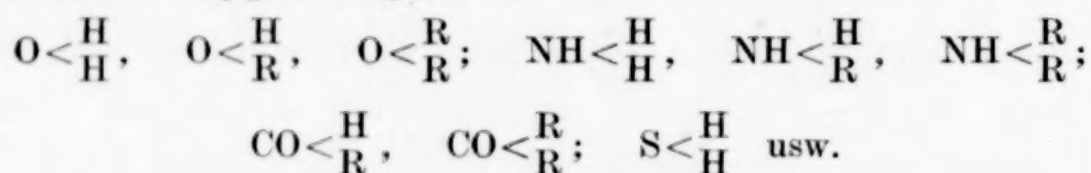
Die Dampfdruckkurven plastischer Systeme mit Tonen zeigen mehr oder weniger starke adsorptive Zurückhaltung des Dispersionsmittels. Je plastischer das System ist, desto geneigter verlaufen die

¹⁾ Nähere Mitteilungen darüber sollen demnächst folgen.

²⁾ H. SALMANG, Sprechsaal **61** (1928), 115.

Kurven, die unter vergleichbaren Umständen ein Maß der Plastizität ergeben. Diejenige Menge des Dispersionsmittels, die Plastizität erzeugt, liegt stets im Gebiete des Druckabfalles der Dampfdruckkurven („Zone der Plastizität“). Diese ist um so mehr nach dem wagerechten Teil der Dampfdruckkurve zu verschoben, je weniger plastisch die Masse ist.

2. Nur solche Flüssigkeiten geben plastische Massen mit Tonen und Kaolinen, die einen asymmetrischen Dipol darstellen. Darüber hinaus muß der Dipol befähigt sein, sich mit einer einem Sauerstoffatom äquivalenten Atom- oder Molekülgruppe an der Regenerierung des Kaolinanhydrides beteiligen zu können. Die Größe des elektrischen Momentes, der Grad der Asymmetrie des Dipols und die chemische Verwandtschaft des Kaolinitmoleküls zu diesem Dipol bedingen den Grad der Stabilität der Adsorptionsverbindung und damit den Grad der Plastizität an sich. Diesen Bedingungen genügen, mehr oder weniger vollkommen, Verbindungen, die den folgenden oder ähnlichen Typen angehören:



3. Diese Befunde stehen in Übereinstimmung mit den Vorstellungen über den chemischen Charakter des Kaolins und vor allem auch mit den statischen Vorstellungen von O. RUFF und B. HIRSCH über das Wesen der Plastizität.

4. Flüssiges Ammoniak entwässert Tone und Kaoline derart, daß nur das Wasser des Allophananteiles entfernt wird, während das eigentliche Kaolinitwasser erhalten bleibt. Mit der Entwässerung des Allophananteiles wird dieser, ebenso wie bei der thermischen Entwässerung zwischen 200 und 400° salzsäure- bzw. sodalöslich.

Herrn Prof. Dr. A. SIMON sei für die gütige Überlassung der Institutsmittel und auch für manchen fördernden Rat herzlichst gedankt.

Dresden, Institut für anorganische und anorganisch-technische Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Juli 1933.

Elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode

VON PANTA S. TUTUNDŽIĆ

Die rotierende Quecksilberelektrode entstand aus dem Bestreben, eine handliche und zweckmäßige Anwendungsmöglichkeit des Quecksilbers als Kathodenmaterial zu geben. Zu gleicher Zeit sollte das Bewegen des Kathodenquecksilbers während der Metallbestimmung ermöglicht werden, um den Lösungs- und Amalgamierungsvorgang an möglichst kleiner Menge Quecksilber zu beschleunigen. Bei den elektroanalytischen Bestimmungen der Metalle am ruhenden Quecksilber ist die Dauer der Bestimmungen durch das Diffusionsvermögen des gebildeten Amalgams von der Oberfläche des Quecksilbers bis in das Innere desselben bedingt. Am ruhenden Quecksilber kommt es leicht zu Übersättigungserscheinungen der Oberfläche, wodurch der Abscheidungs Vorgang bedeutend verlangsamt wird. Gibt man aber dem Kathodenquecksilber die Möglichkeit, seine Oberfläche während der Abscheidung fortwährend zu erneuern und begünstigt man mechanisch die Fortschaffung des gebildeten Amalgams in das Innere, so kann man eine Erhöhung der Aufnahmefähigkeit des Quecksilbers und eine bedeutende Verkürzung der Bestimmungsdauer erwarten. In diesem Falle werden die Metallionen immer an frischer, ungesättigter Quecksilberoberfläche entladen und das abgeschiedene Metall wird sofort mit ihm innig vermischt.

Es erschien besonders wünschenswert, die rotierende Quecksilberelektrode, die sich bis jetzt bei mehreren Metallbestimmungen gut bewährt hatte¹⁾, auch bei der elektroanalytischen Chrombestimmung anzuwenden. Für die elektroanalytische Bestimmung des Chroms kommt zur Zeit nur die Bestimmung als Amalgam nach R. E. MYERS²⁾ in Betracht. Nach diesem Verfahren können 0,1—0,2 g Chrom am ruhenden Quecksilber nach E. F. SMITH³⁾ quantitativ in etwa 14 Stun-

¹⁾ P. S. TUTUNDŽIĆ, Z. anorg. u. allg. Chem. **202** (1931), 297.

²⁾ R. E. MYERS, Journ. Amer. chem. Soc. **26** (1904), 1124.

³⁾ E. F. SMITH, Journ. Amer. chem. Soc. **25** (1903), 887.

den bestimmt werden. An der rotierenden Quecksilberelektrode aber erreichten wir die quantitative Chrombestimmung bedeutend schneller als es nach R. E. MYERS möglich war. Auf diese Weise konnte die Bestimmungsdauer von 0,1—0,2 g Chrom bis auf 110—120 Minuten heruntergebracht werden. Durch diese bedeutende Verkürzung der Bestimmungsdauer könnte die quantitative elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode als sehr genau, bequem und schnell eine ausgedehnte Anwendung erlangen.

Chrombestimmung

Für die elektroanalytische Chrombestimmung wurden die Lösungen vom violetten sowie vom grünen Chromisulfat gebraucht. Es stellte sich heraus, daß die Chrombestimmungen in beiden Lösungen gleich genau waren und gleich schnell verliefen, obwohl man in den grünen Lösungen das Chrom komplex gebunden vor sich hat. Der einzige Unterschied besteht darin, daß man den grünen Chromisulfatlösungen etwas mehr Schwefelsäure (etwa 0,2 cm³) zugeben muß, um genügende elektrische Leitfähigkeit zu erreichen.

Die Chromisulfatlösung kommt in ein schmales und genügend hohes zylindrisches Glasgefäß (etwa 5·11 cm); das Volumen der Lösung kann ungefähr 75—100 cm³ betragen. Die violetten Chromisulfatlösungen wurden mit etwa 0,1 cm³ konz. Schwefelsäure angesäuert, die vorgewogene rotierende Quecksilberelektrode¹⁾, sowie die Platindrahtnetzanode untergetaucht und sofort unter Strom gestellt. Die Quecksilberelektrode wird in Drehung versetzt, so daß sie etwa 150 Umdrehungen in der Minute ausführt. Bei der Bestimmung von 0,1 g Chrom genügen 25 g, und bei der Bestimmung von 0,2 g Chrom etwa 40—45 g Quecksilber. Die Stromstärke hält man am Anfang der Bestimmung etwa 10 Minuten auf 0,5 Amp., dann erhöht man sie bis auf 1,5 Amp. und unterhält die gleiche Stromstärke bis zum Ende der Bestimmung. Die Stromspannung beträgt in den ersten 10 Minuten etwa 8 Volt, erhöht sich bis auf 14—16 Volt, um gegen das Ende wieder bis auf 8 Volt zu fallen. Für eine jede Bestimmung wird frisches Quecksilber angewandt. Am Anfang der Bestimmung schlägt die bläulich violette Farbe der Lösung ins Grüne bzw. bei den grünen Lösungen in das tief Smaragdgrüne über und geht dann durch die gelblichgrüne Nuance ins Gelbe gegen das Ende der Bestimmung. Im Verlauf von 80—90 Minuten wird die Lösung meistens entfärbt, womit das Ende der Bestimmung angezeigt wird. Es ist zweckmäßig,

¹⁾ Alleinhersteller Fa. Fr. Köhler, Univers.-Mechaniker a. D., Leipzig.

den Elektrolyten nach der Entfärbung ohne Stromunterbrechung mit dest. Wasser zu verdünnen und die Elektrolyse noch etwa 15—20 Min. weiterzuführen, um die letzten Spuren des Chroms niederzuschlagen. Im allgemeinen dauert die Bestimmung von 0,1—0,2 g Chrom aus violetten sowie grünen Chromisulfatlösungen 110—120 Minuten. Nach dem Verlauf der nötigen Zeit wird der Elektrolyt mit dest. Wasser verdünnt, die beiden Elektroden ohne Stromunterbrechung herausgenommen und das Amalgam, sowie die Glasteile der Elektrode mit Aceton gut gewaschen. Da sich die Platindrahtnetzanode in der unmittelbaren Nähe des oberen Randes des Quecksilbergefaßes befindet, so findet beim vorsichtigen Herausnehmen des Elektrodenatzes keine Stromunterbrechung statt, da die Flüssigkeitskuppe mit den aufsteigenden Gasblasen die Rolle des Elektrolyten übernimmt. Durch das Drehen der Elektrode zwischen den Fingern wird das Wasser durch das Aceton restlos herausgelöst, darauf das Aceton herauspipettiert und die Elektrode samt Amalgam im trockenen Luftstrom getrocknet und nach Verweilen von etwa 15 Minuten in der Waage gewogen.

Durch die JOULE'sche Wärme wird der Elektrolyt während der Elektrolyse bis auf 85—95° erwärmt. Durch diese Temperaturerhöhung wird die elektrische Leitfähigkeit der Lösung erhöht und die Chromabscheidung begünstigt. Mit der Erhöhung der Stromstärke und der Temperatur setzt eine stürmische Gasentwicklung ein, weswegen das Elektrolysiergefaß mit einem geeigneten Uhrglas gut zugedeckt werden muß. Verluste durch Verspritzen wurden in keinem Falle beobachtet.

Die violetten Chromisulfatlösungen wurden auch versuchsweise während der Elektrolyse stark gekühlt, um den Übergang in das komplexe grüne Chromisulfat zu verzögern, mit der Absicht, noch eine weitere Verkürzung der Bestimmungsdauer zu erreichen. Es stellte sich heraus, daß bei der Zimmertemperatur die quantitative Abscheidung des Chroms aus violetten Chromisulfatlösungen bedeutend langsamer verläuft als aus grünen bei erhöhter Temperatur.

Das Chromamalgam ist in den ersten Stunden von ganz gleichmäßiger grauer Farbe. Eine Abscheidung von schwarzen Chromflocken wurde beim schnellen Auswaschen in keinem Falle beobachtet. Nach Ablauf von einigen Stunden aber setzt eine langsame Abscheidung von schwarzen Chromflocken am trockenen Chromamalgam ein, und nach einigen Tagen ist die ganze Amalgamoberfläche mit einer dicken, mattschwarzen, voluminösen Schicht bedeckt. Es wurde die Be-

obachtung gemacht, daß die Chromamalgame, welche bei niedrigen Temperaturen, unter Kühlung des Elektrolyten während der Elektrolyse erhalten wurden, viel schneller der Zersetzung unterliegen als die Amalgame, die bei höherer Temperatur erhalten wurden.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der Bedingungen für die elektroanalytische Chrombestimmung an der rotierenden Quecksilberelektrode aus violetten und grünen Chromisulfatlösungen sowie einige Analysenbelege.

Tabelle

Cr genommen g	Cr gef. g	Fehler		Stromstärke Amp.	Strom- spannung Volt	Entfärbt nach Min.	Dauer der Bestimmung in Min.
		mg	‰				
Violettes Chromisulfat							
0,1006	0,1006	—	—	0,50—1,50	8—16	90	120
0,1006	0,1004	— 0,2	0,2	0,50—1,50	8—16	100	120
0,1008	0,1008	—	—	0,50—1,50	8—16	90	100
Grünes Chromisulfat							
0,0972	0,0972	—	—	0,50—1,45	8—16	105	120
0,0972	0,0973	+ 0,1	0,1	0,50—1,20	8—16	100	120
0,1987	0,1985	— 0,2	0,1	0,50—1,50	8—16	85	100
0,1987	0,1987	—	—	0,50—1,50	8—16	85	100
0,1987	0,1987	—	—	0,50—1,50	8—16	100	110

Die Chrombestimmungen wurden mehrfach in verschiedener Weise variiert und sämtliche erhaltenen Resultate zeigten eine gute Übereinstimmung. Die Fehler betrugen meistens 0,1—0,2 mg und können als unvermeidliche Wägefehler angesehen werden.

Zusammenfassung

An der rotierenden Quecksilberelektrode kann das Chrom aus violetten sowie grünen Chromisulfatlösungen genau und bedeutend schneller als es bisher möglich war, bestimmt werden. Die bedeutende Verkürzung der Arbeitsdauer wird durch die beschleunigte Aufnahmefähigkeit des Quecksilbers erreicht.

Beograd, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie.
Technische Fakultät der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. August 1933.

Physikochemische Untersuchung über die Rolle von Natriumsulfit in photographischen Entwicklern

Von K. MADHUSUDANAN PANDALAI und G. GOPALA RAO¹⁾

Natriumsulfit wird in der photographischen Technik seit seiner Einführung durch BERKELEY weitgehend verwendet. Die Wirkungsweise des Sulfits beim Entwicklungsvorgang ist jedoch noch nicht aufgeklärt.²⁾ Photographische Entwickler enthalten gewöhnlich ein oder zwei organische Reduktionsmittel, wie Metol, Pyrogallol oder Hydrochinon und eine große Menge Natriumsulfit neben Natriumcarbonat und Kaliumbromid. Hydrochinon, Pyrogallol und Metol können allein Silberhalogenide reduzieren, während Natriumsulfit diese Wirkung nicht auszuüben vermag. Der Betrag der Reduktion von Silberhalogeniden durch Hydrochinon usw. ist aber beträchtlich größer in Gegenwart von Natriumsulfit als in dessen Abwesenheit, wenn man in beiden Fällen dieselbe Menge des organischen Reduktionsmittels verwendet. Eine zureichende Erklärung für diese Wirkungsweise des Natriumsulfits ist bisher nicht vorhanden.

MORTON³⁾ gibt an, daß Natriumsulfit wahrscheinlich den Verlust an Hydrochinon durch Autoxydation infolge Luftzutritts hindere. In der Tat ist bekannt, daß Hydrochinon und die anderen organischen Reduktionsmittel an Luft besonders in Lösung oxydiert werden. Wir wissen auch, daß Natriumsulfit einer ähnlichen Oxydation, die ziemlich schnell verläuft, unterliegt. Es ist demnach wahrscheinlich, daß Natriumsulfit als starker negativer Katalysator bei der Autoxydation von Hydrochinon wirkt. Demnach wird in Gegenwart von Natriumsulfit die Oxydation der organischen Stoffe durch Luft unterdrückt werden, so daß eine größere Menge von ihnen zur Reduktion verfügbar ist. Daher wird die reduzierte Menge des Silberhalogenids größer sein in Gegenwart von Natriumsulfit als in dessen Abwesenheit. Hiernach ist es klar, daß nach MORTON's Ansicht Natriumsulfit an der Reduktion nicht unmittelbar beteiligt ist.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL.

²⁾ Photography as a scientific implement, Blackie & Son (1923), 150.

³⁾ MORTON, Radiation in Chemistry, Bailliere, Tyndall & Cox.

Andererseits haben BANCROFT¹⁾ sowie VERMA und DHAR²⁾ die Ansicht ausgesprochen, daß die fragliche Reaktion eine induzierte ist; Hydrochinon oder ein anderes organisches Reduktionsmittel ist Induktor und Natriumsulfit der Akzeptor. Die Reduktion des Silberhalogenids durch Hydrochinon induziert die Reaktion zwischen Silberhalogenid und Natriumsulfit. Hiernach müßte Natriumsulfit selbst an der Reduktion des Silberhalogenids teilnehmen.

Die vorliegende Untersuchung sollte die Rolle des Natriumsulfits bei dieser Reaktion aufklären. Das Ergebnis unserer Versuche deutet darauf hin, daß MORTON's Ansicht nicht haltbar ist, während sie die Meinung stützt, daß hier eine induzierte Reaktion vorliegt. Wir konnten auch den Mechanismus der induzierten Reaktion aufklären.

Arbeitsweise

Aus 20 cm³ einer 0,01 n-Silbernitratlösung, die sich in einer braunen Flasche von 200 cm³ Inhalt befanden, wurde das Silberchlorid durch Zusatz von 20 cm³ einer 0,01 n-Kaliumchloridlösung gefällt. Dann wurden 5 cm³ einer 0,005 m-Lösung des organischen Reduktionsmittels zugesetzt und durch Wasser auf 60 cm³ verdünnt. Es wurde eine Reihe von Versuchen mit und ohne Natriumsulfit angesetzt, wobei das Volumen der Lösung in jedem Fall 60 cm³ betrug. Alle Flaschen schüttelte man gleichmäßig die erforderliche Zeit und filtrierte durch Filtrierpapier für Gewichtsanalyse. Man wusch den Niederschlag mit destilliertem Wasser und goß dann Salpetersäure (1:1) auf das Filter, um das durch Reduktion gebildete Silber zu lösen. Das Filtrat wurde in einem Meßkolben von 250 cm³ gesammelt. Das Waschwasser dieses Filters kam in dieselbe Flasche. Nachdem die Lösung auf 250 cm³ verdünnt war, wurden je 50 cm³ mit 0,002 n-Kaliumrhodanid titriert (Indikator Eisenalaun). Aus der Analyse wurde die reduzierte Silbermenge berechnet.

Wie erwähnt, nimmt MORTON an, daß Natriumsulfit sich an der Reduktion des Silberhalogenids nicht unmittelbar beteiligt. Das Sulfit soll nur die Autoxydation des Hydrochinons durch atmosphärischen Sauerstoff verhindern, so daß mehr Hydrochinon zur Reduktion des Silberhalogenids verfügbar bleibt. Wenn diese Ansicht zutreffend wäre, so müßte die reduzierte Menge Silberhalogenid, wenn man von einer bestimmten Menge Hydrochinon und Natriumsulfit ausgeht, einen bestimmten Wert haben und sollte sich nicht

¹⁾ W. D. BANCROFT, Journ. of physical. Chem. **33** (1929), 1188.

²⁾ R. B. L. VERMA u. N. R. DHAR, Journ. of physical. Chem. **35** (1931), 1770.

mit der Zeit ändern, weil die Menge des Reduktionsmittels beschränkt ist. Versuche mit Hydrochinon allein haben uns gezeigt, daß seine Reduktionswirkung auf Silberhalogenid vollkommen zur Auswirkung kommt im Laufe von 3 Stunden.

Tabelle 1
5 cm³ Hydrochinonlösung (0,005 m.)

Zeit in Stdn.	Als AgCl vor- handene Ag-Menge in g	Ag, gef. in g	Zeit in Stdn.	Als AgCl vor- handene Ag-Menge in g	Ag, gef. in g
1	0,02158	0,00051	4	0,02158	0,00109
2	0,02158	0,00085	24	0,02158	0,00109
3	0,01258	0,00107			

Geht man von denselben Mengen Hydrochinon und Natriumsulfit aus, so sollte die Menge des reduzierten Silbers nur wenig größer sein als im vorhergehenden Fall und in 3—4 Stunden einen konstanten Betrag erreichen, falls MORTON's Ansicht zutrifft. Unsere Versuche zeigen aber, daß die Menge des reduzierten Silberhalogenids in Gegenwart von Natriumsulfit viel größer ist als man nach MORTON's Auffassung annehmen sollte, und die reduzierten Mengen steigen mit der Zeit allmählich an, bis das ganze vorhandene Silberhalogenid verbraucht ist. Die Ergebnisse finden sich in den folgenden Tabellen.

Tabelle 2
Versuchsdauer: 3 Stunden

	Als AgCl vor- handene Silber- menge in g	Durch Reduktion erhaltenes Silber in g
Reduktion durch 10 cm ³ Na ₂ SO ₃ (0,04 m.)	0,02158	0
Reduktion durch 5 cm ³ Hydrochinonlösung (0,005 m.)	0,02158	0,00107
Reduktion durch 5 cm ³ Hydrochinonlösung (0,005 m.) und 10 cm ³ Na ₂ SO ₃ -Lösung (0,04 m.)	0,02158	0,01407

Tabelle 3
5 cm³ Hydrochinonlösung (0,005 m.) + 10 cm³ Na₂SO₃-Lösung (0,04 m.)

Zeit in Stdn.	Als AgCl vor- handene Ag- Menge in g	Durch Reduktion erhaltene Ag- Menge in g	Zeit in Stdn.	Als AgCl vor- handene Ag- Menge in g	Durch Reduktion erhaltene Ag- Menge in g
1	0,02158	0,00852	3	0,02158	0,01407
2	0,02158	0,01280	24	0,02158	0,02131

Aus Tabelle 2 sehen wir, daß die Menge des reduzierten Silberhalogenids in Gegenwart von Natriumsulfit etwa 13mal so groß ist, wie mit Hydrochinon allein. Wenn das Natriumsulfit nur so wirkte, daß es die Autoxydation des Hydrochinons verhinderte, so könnte in den beiden Fällen nicht ein so großer Unterschied auftreten. Überdies sehen wir aus Tabelle 3, daß die Menge des reduzierten Silbersalzes allmählich mit der Zeit wächst, bis das ganze Halogenid reduziert ist, selbst wenn nur kleine Mengen Hydrochinon benutzt wurden.

Hiernach ergibt sich deutlich, daß das Natriumsulfit selbst an der Reduktion des Silberhalogenids in Gegenwart organischer Entwickler, wie Hydrochinon, teilnimmt. Ist ein organisches Reduktionsmittel nicht vorhanden, so wird unter den Versuchsbedingungen Silberhalogenid nicht reduziert.

BANCROFT (l. c.), sowie VERMA und DHAR (l. c.) haben die Ansicht ausgesprochen, daß die fragliche Reduktion als induzierte zu betrachten sei. Nach den genannten Autoren erfolgt die Primärreaktion zwischen Hydrochinon und Silberhalogenid. Diese Reaktion induziert die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Silberhalogenid, welche demnach als Sekundärreaktion zu betrachten ist.

Hydrochinon ist Induktor und Natriumsulfit Akzeptor, während Silberhalogenid als Akteur wirkt. Unsere Versuche stützen die Ansicht, daß es sich hier um chemische Induktion handelt.

Geht man von einer konstanten Menge des Induktors (Hydrochinon) aus, und ändert die Konzentration des Akzeptors (Natriumsulfit), so findet man, daß auch die Geschwindigkeit der Reduktion des Halogenids geändert wird. Steigerung der Konzentration des Natriumsulfits vermehrt die Geschwindigkeit der Reduktion, wobei zu beachten ist, daß das Sulfit allein Silberhalogenid nicht reduziert.

Tabelle 4

5 cm³ Hydrochinonlösung (0,005 m.). Versuchsdauer 3 Stunden

Menge der Na ₂ SO ₃ (0,04 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g	Menge der Na ₂ SO ₃ (0,04 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g
0	0,02158	0,00107	10	0,02158	0,014090
5	0,02158	0,009482	20	0,02158	0,01608

Es sollte demnach möglich sein, alles vorhandene Silberhalogenid in einer bestimmten Zeit zu reduzieren unter Verwendung einer sehr

geringen Menge Hydrochinon und eines großen Überschusses an Natriumsulfit.

Wenn wir aber die Konzentration des Akzeptors konstant halten, und die des Induktors (Hydrochinon) verändern, so ändert sich auch die Geschwindigkeit der Reduktion. Konzentrationszunahme des Induktors vergrößert die Reduktionsgeschwindigkeit des Silberhalogenids.

Tabelle 5

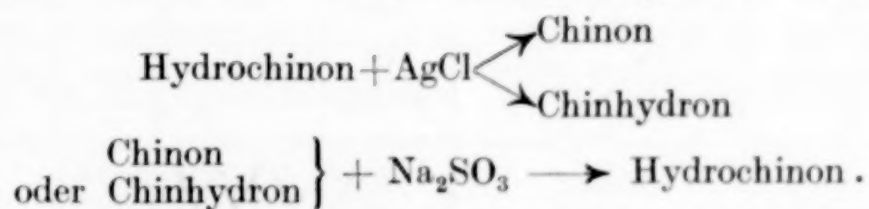
10 cm³ Natriumsulfitlösung (0,04 m.); Versuchdauer 4 Stunden

Ang. Menge Hydrochinonlösung (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Reduktion gebildetes Silber in g	Ang. Menge Hydrochinonlösung (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Reduktion gebildetes Silber in g
0	0,02158	0	5	0,02158	0,02044
5	0,02158	0,01705	10	0,02158	0,02150
10	0,02158	0,01909			

Mechanismus der induzierten Reduktion von Silberhalogenid

Der Mechanismus der induzierten Reaktion, die in der Photographie eine so wichtige Rolle spielt, scheint nicht geklärt zu sein. Wir sind jetzt imstande, diesen Reaktionsmechanismus klarzulegen.

Die Primärreaktion erfolgt zwischen Hydrochinon (Induktor) und Silberhalogenid (Aktor), welches zu metallischem Silber reduziert wird. Es wird also Hydrochinon oxydiert und das Oxydationsprodukt ist entweder Chinhydron oder Chinon. Wir konnten nun beweisen, daß Chinhydron oder Chinon durch Natriumsulfit wieder zu Hydrochinon reduziert werden. Das regenerierte Hydrochinon reduziert wiederum Silberhalogenid, wobei es selbst — etwa zu Chinon — oxydiert wird. Dies wird wieder durch Sulfit reduziert und so geht die Reaktion im Kreise weiter, wie das folgende Schema zeigt.



Wenn dieser Mechanismus richtig ist, so müßte es möglich sein, Silberhalogenid durch Chinon oder Hydrochinon in Gegenwart von Natriumsulfit zu reduzieren. Nach unseren Versuchen kann weder Chinon allein noch Natriumsulfit allein Silberhalogenid reduzieren, aber Chinon oder Sulfit zusammen reduzieren Silberchlorid zu Silber. Dies muß darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Chinons durch Natriumsulfit zu Hydrochinon reduziert wird, welches dann

das Silberchlorid seinerseits reduziert. Es ist bekannt, daß Chinon durch Schwefeldioxyd zu Hydrochinon reduziert wird, und wir haben gefunden, daß eine deutliche Farbenänderung eintritt, wenn Chinon mit Natriumsulfit versetzt wird: die schwachgelbe Chinonlösung nimmt zuerst tiefbraune Farbe an und wird dann farblos. In konzentrierteren Chinonlösungen wird die tiefgelbe Farbe auf Natriumsulfitzusatz tiefgrün, wobei der charakteristische durchdringende Geruch des Chinons verschwindet.

Tabelle 6
5 cm³ Chinonlösung (0,005 m.) und

cm ³ Na ₂ SO ₃ -Lösung (0,04 m.)	Als AgCl vorhandenes Silber in g	Durch Reduktion in 3 Stdn. gebild. Silber in g	cm ³ Na ₂ SO ₃ -Lösung (0,04 m.)	Als AgCl vorhandenes Silber in g	Durch Reduktion in 3 Stdn. gebild. Silber in g
0	0,02158	0	10	0,02158	0,00820
10	0,02158	0,00345	10	0,02158	0,00910

In Tabelle 7 sind die Versuche zusammengestellt, bei denen die Konzentration des Natriumsulfits konstant und die des Chinons veränderlich waren.

Tabelle 7
10 cm³ Na₂SO₃-Lösung (0,04 m.)

Angewandt. Hydrochin. (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildete Silbermenge in g	Angewandt. Hydrochin. (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildete Silbermenge in g
0	0,02158	0	10	0,02158	0,0094
5	0,02158	0,0044	20	0,02158	0,0133

Tabelle 8
10 cm³ Na₂SO₃-Lösung + 5 cm³ Chinonlösung (0,005 m.)

Zeit in Stdn.	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Reduktion in 3 Stunden gebildete Silbermenge in g	Zeit in Stdn.	Als AgCl vorhandene Silbermenge in g	Durch Reduktion in 3 Stunden gebildete Silbermenge in g
1	0,02158	0,0038	3	0,02158	0,0059
2	0,02158	0,0043	24	0,02158	0,0073

Wir konnten auch belichtete photographische Negative durch eine Lösung der folgenden Zusammensetzung entwickeln:

Natriumsulfit (krist.)	50 g
Chinon	5,9 g
Natriumcarbonat (wasserfrei)	40 g
Kaliumbromid (10 ⁰ / ₀)	4 cm ³
Wasser	500 cm ³

Die Entwicklung mit dieser Lösung erfolgte etwas langsamer als mit einer Lösung, die Hydrochinon enthielt, im übrigen war aber kein Unterschied zwischen beiden Lösungen festzustellen.

Versuche mit Chinhydron

Bei der Oxydation von Hydrochinon zu Chinon wird vielfach Chinhydron als Zwischenprodukt erhalten. Es ist daher wichtig zu wissen, ob Chinhydron bei der Reaktion zwischen Silberhalogenid und Natriumsulfit als Induktor dienen kann. Bei unseren Versuchen haben wir KAHLBAUM's Chinhydron verwendet. Wir fanden, daß Chinhydron selbst Silberhalogenid in geringem Umfange reduzieren kann.

Tabelle 9
5 cm³ Chinhydronlösung (0,005 m.)

Angew. Menge Natrium- sulfitlösung (0,004 m.) in cm ³	Als AgCl ursprüngl. vorhandene Ag-Menge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g	Angew. Menge Natrium- sulfitlösung (0,004 m.) in cm ³	Als AgCl ursprüngl. vorhandene Ag-Menge in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g
0	0,02158	0,00107	10	0,02158	0,018964
10	0,02158	0,018102	10	0,02158	0,019826

Tabelle 10
10 cm³ Natriumsulfitlösung (0,08 m.)

Angew. Menge Chin- hydronlös. (0,005 m.) in cm ³	Ursprüng- lich als AgCl vorhande- nes Silber in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g	Angew. Menge Chin- hydronlös. (0,005 m.) in cm ³	Ursprüng- lich als AgCl vorhande- nes Silber in g	Durch Redukt. in 3 Stunden gebildetes Silber in g
0	0,02158	0	10	0,02158	0,01940
5	0,02158	0,01896	15	0,02158	0,02155

Photographische Negative konnten erfolgreich entwickelt werden durch einen Chinhydronentwickler der folgenden Zusammensetzung:

Natriumsulfit (krist.)	50 g
Chinhydron	11,9 g
Natriumcarbonat (wasserfrei)	40 g
KBr-Lösung (10 ⁰ %)	4 cm ³
Wasser	500 cm ³

Versuche mit Metol oder Photorex

Metol oder Photorex ist N-Methyl-para-amino-phenolsulfat. Seine vielfache Anwendung in photographischen Entwicklungs-lösungen in Verbindung mit Natriumsulfit ließ es erwünscht er-

scheinen, die Rolle des Metols und des Natriumsulfits festzustellen. Metol allein reduziert Silberhalogenid in gewissem Umfange, es ist also ein stärkeres Reduktionsmittel als Hydrochinon. In Gegenwart von Natriumsulfit ist der Betrag der Reduktion größer als ohne dies.

Tabelle 11
5 cm³ Metollösung (0,005 m.)

Angewandt. Na ₂ SO ₃ - Lös. (0,08 m.) in cm ³	Als AgCl vorhand. Ag in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g	Angewandt. Na ₂ SO ₃ - Lös. (0,08 m.) in cm ³	Als AgCl vorhand. Ag in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g
0	0,02158	0,0001	15	0,02158	0,02102
5	0,02158	0,02052	20	0,02158	0,02128
10	0,02158	0,02077			

Tabelle 12
5 cm³ Natriumsulfitlösung (0,08 m.)

Angewandte Menge Metol (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhand. Silber in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g	Angewandte Menge Metol (0,005 m.) in cm ³	Als AgCl vorhand. Silber in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g
0	0,02158	0	15	0,02158	0,02077
5	0,02158	0,02052	20	0,02158	0,02090

Tabelle 13
10 cm³ Na₂SO₃-Lösung (0,04 m.) + 5 cm³ Metollösung (0,005 m.)

Zeit in Std.	Als AgCl vorhandenes Silber in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g	Zeit in Std.	Als AgCl vorhandenes Silber in g	Durch Redukt. gebildetes Silber in g
1	0,02158	0,01894	4	0,02158	0,01920
2	0,02158	0,01917	24	0,02158	0,01931

Aus den Tabellen 11 und 12 sehen wir, daß bei Vergrößerung der Konzentration des Induktors (Metol) oder des Akzeptors (Natriumsulfit) die Geschwindigkeit der Reduktion von Silberhalogenid vergrößert wird. Aus Tabelle 13 geht hervor, daß bei Verwendung von Natriumsulfit und Metol die Menge des reduzierten Silberhalogenids mit der Zeit anwächst, bis vollständige Reduktion eingetreten ist.

Man erkennt aus den Versuchsergebnissen, daß es sich auch hier um eine induzierte Reaktion handelt. Primär wird Silberchlorid durch Metol reduziert, und diese Reaktion induziert die Reduktion von Silberhalogenid durch Natriumsulfit, welches die Sekundärreaktion ist. Der Mechanismus der induzierten Reaktion scheint dem vorher beschriebenen Reaktionsmechanismus ähnlich zu sein.

Unsere Versuche zeigen, daß das Oxydationsprodukt von Metol in Gegenwart von Natriumsulfit Silberchlorid reduzieren kann. Dies Oxydationsprodukt des Metols wurde erhalten, indem man einen großen Überschuß von Silberchlorid mit Metollösung hinreichend lange stehen ließ, um der vollständigen Oxydation des Metols sicher zu sein, und dann die Lösung abfiltrierte. Es zeigte sich, daß das Filtrat die Reaktion zwischen Natriumsulfit und Silberchlorid induzieren konnte.

Ergebnisse und Zusammenfassung

Aus den beschriebenen Versuchen erkennt man, daß Natriumsulfit die Rolle eines Akzeptors bei einer induzierten Reaktion zu spielen scheint. Das Sulfit allein kann Silberhalogenide nicht reduzieren, während organische Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, Metol und Pyrogallol als Reduktionsmittel wirken. Die Primärreaktion zwischen dem organischen Reduktionsmittel und Silberhalogenid induziert die Reduktion des Silberhalogenids durch Natriumsulfit.

Demnach sind die organischen Reduktionsmittel (Hydrochinon usw.) Induktoren und Natriumsulfit ist Akzeptor. Die Reduktionswirkung der organischen Stoffe allein ist nicht beträchtlich; wenn aber Sulfit vorhanden ist, so wird die Reduktion um das Vielfache gesteigert. Möglicherweise ist die Reduktion von Silberchlorid in Gegenwart von Natriumsulfit z. T. eine homogene Reaktion, während sie in Abwesenheit des Sulfits eine heterogene Reaktion ist. Diese Auffassung begründet z. T. die größere Reaktionsgeschwindigkeit. Es ist bekannt, daß eine gesättigte Lösung von Natriumsulfit Silberchlorid unter Bildung eines Komplexsalzes auflöst¹⁾ ($12\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{SO}_3 \cdot 84\text{H}_2\text{O}$).

Wir konnten auch den Mechanismus der induzierten Reaktion aufklären. Bei der Primärreaktion wird der organische Stoff (Induktor) oxydiert. Wir nehmen an²⁾, daß das Oxydationsprodukt des Induktors dann durch Natriumsulfit wieder reduziert wird zu dem ursprünglichen Stoff (Induktor). Der regenerierte Induktor wird

¹⁾ I. W. MELLOR, A comprehensive treatise on inorg. and theoretical chemistry 10, 280.

²⁾ Ein ähnlicher Reaktionsmechanismus scheint vorgeschlagen zu sein von BOGISCHE [Phot. Korr. 89 (1900), 272] und von SHEPHERD u. MEES [Z. wiss. Photogr. 2 (1904), 5]. Bei der Ausführung unserer Versuche kannten wir diese Arbeiten nicht, wir sind erst darauf aufmerksam geworden, als diese Mitteilung bereits fertiggestellt war.

weiteres Silberhalogenid reduzieren, und so setzt sich die Reaktion im Kreise fort. Wenn diese Annahme zutreffend ist, so muß es möglich sein, Silberhalogenid mit einer Mischung von Natriumsulfit und dem Oxydationsprodukt des ursprünglichen organischen Reduktionsmittels zu reduzieren, während keiner dieser Stoffe allein die Reduktion bewirkt. Wenn z. B. Hydrochinon Induktor ist, so wird es bei der Primärreaktion zu Chinon oxydiert werden. Trifft nun der angegebene Reaktionsmechanismus zu, so muß es möglich sein, Silberchlorid mit Chinon und Natriumsulfit zu reduzieren. Dies war auch tatsächlich der Fall. Wir fanden, daß Silberchlorid durch ein Gemisch von Chinon und Natriumsulfit reduziert wird, obgleich jeder der Stoffe allein nicht so wirkt. Wir konnten auch belichtete photographische Negative mit einer Lösung von Chinon, Natriumsulfit, Natriumcarbonat und etwas Kaliumbromid entwickeln. Obwohl die Lösung gefärbt war, wurde die photographische Platte nicht beschmutzt und die Entwicklung war ebenso gut, wenn auch etwas langsamer, wie mit einer Lösung, die Hydrochinon an Stelle von Chinon enthielt.

Die Untersuchungen über die Chemie der photographischen Vorgänge werden fortgesetzt werden. Der eine der Verfasser (K. M. P.) möchte dem Leiter der Andhra-Universität für die Möglichkeit, diese Untersuchungen auszuführen, danken.

Waltair, Andhra University, Chemical Laboratories.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1933.

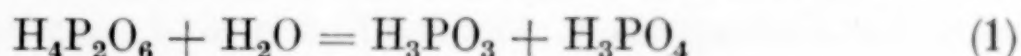
Die Oxydation der Unterphosphorsäure durch Brom

VON BRUNO BLASER UND PAUL HALPERN

Mit 2 Figuren im Text

Die lange diskutierte Molekülgröße der Unterphosphorsäure (H_2PO_3 oder $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$) ist durch neuere Arbeiten zu $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ bestimmt worden. Die wichtigsten hypothesenfreien Beweise für die Formel $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ scheinen uns zu sein:

a) Die Hydrolyse der Unterphosphorsäure verläuft nach

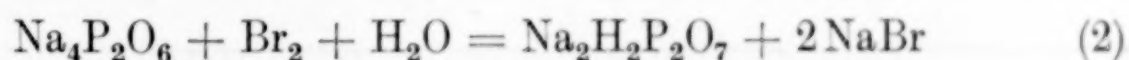


monomolekular [VAN NAME¹), 1918; ROSENHEIM²), 1928].

b) Bei der elektrometrischen Titration erweist sich die Säure als vierbasisch [TREADWELL³), 1928].

c) Die Ester der Unterphosphorsäure besitzen entgegen früheren Angaben ROSENHEIM's⁴) die Formel $(\text{RO})_4\text{P}_2\text{O}_2$ [ARBUSOW⁵), 1931; NYLÉN⁶), 1933].

Bereits 1886 hat der Entdecker der Säure, TH. SALZER, einen Beweis mitgeteilt⁷), der sich gegenüber den angegebenen physikalisch-chemischen lediglich auf chemische Tatsachen stützt. Er hat gefunden, daß freie Unterphosphorsäure von Halogenen nicht angegriffen wird, daß jedoch das quaternäre Natriumsalz durch Brom nach



zu Natriumpyrophosphat oxydiert wird. SALZER's Angaben sind qualitativer Art: er hat nachgewiesen, daß Alkohol aus den Reaktionsprodukten Natriumbromid unter Zurücklassung von Natriumpyrophosphat herauslöst.

¹) R. G. VAN NAME u. W. I. HUFF, Am. Journ. Science (4), **45** (1918), 103.

²) A. ROSENHEIM u. H. ZILG, Z. phys. Chem. (A) **139** (1928), 12.

³) W. D. TREADWELL u. G. SCHWARZENBACH, Helv. chim. Acta **11** (1928), 405.

⁴) A. ROSENHEIM u. Mitarbeiter, Ber. **39** (1906), 2837; **41** (1908), 2708; **43** (1910), 2003.

⁵) A. E. ARBUSOW u. B. A. ARBUSOW, Journ. prakt. Chem. **130** (1931), 103.

⁶) P. NYLÉN u. O. STELLING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 169.

⁷) TH. SALZER, Lieb. Ann. **232** (1886), 114.

Wir wollten die Reaktion quantitativ untersuchen, fanden sie jedoch nur schwierig reproduzierbar, indem zwar bei einigen Versuchen das Natriumsubphosphat glatt oxydiert wurde, bei anderen Versuchen sich jedoch als mehr oder weniger resistent gegen Brom erwies. Vielleicht haben ähnliche negative Versuchsergebnisse anderer Autoren bewirkt, daß die Reaktion in der Folgezeit bei der Diskussion über die Größe des Unterphosphorsäuremoleküls unberücksichtigt blieb, und daß in neuesten Arbeiten¹⁾ sogar angegeben wird, daß Unterphosphorsäure von Halogenen nicht angegriffen wird.

Wir fanden die Reaktionsgeschwindigkeit stark von der Wasserstoffionenkonzentration der Reaktionslösungen abhängig. Während in stark sauren oder stark alkalischen Lösungen bei mehrstündigem Einwirken von Bromüberschüssen auf Unterphosphorsäure keine Reaktion statthat und die Ausgangsmengen beider Stoffe innerhalb der Fehlergrenzen wiederzufinden sind, oxydieren bicarbonathaltige Bromlösungen Unterphosphorsäure schnell und quantitativ.

Je 150 cm³ 0,05 n-Bromwasser wurden bei Versuch a) mit 10 cm³ 16⁰/₁₀iger H₂SO₄, bei Versuch b) mit 10 g NaHCO₃, bei Versuch c) mit 5 g KOH versetzt und alle Lösungen nach Hinzufügen von 37,5 cm³ 0,0488 m-Na₂H₂P₂O₆·6H₂O-Lösung auf 250 cm³ aufgefüllt. Nachdem die Lösungen die angegebene Zeit bei 25° im Dunkeln gestanden hatten, wurde die Reaktion unterbrochen, indem wir je 50 cm³ mit KJ und H₂SO₄ versetzten, um durch die Titration der ausgeschiedenen Jodmenge das in Reaktion getretene Brom zu bestimmen. Zur Bestimmung der nicht oxydierten Unterphosphorsäure versetzten wir gleichfalls je 50 cm³ mit einer zur Reduktion des unumgesetzten Broms hinreichenden Menge H₂SO₃²⁾, säuerten mit HCl an, dampften die Lösung auf dem Wasserbad ein und bestimmten nach nochmaligem Erwärmen mit konzentrierter HCl durch Titration die phosphorige Säure³⁾, die sich nach Gleichung (1) durch Hydrolyse aus der der Oxydation entgangenen Unterphosphorsäure gebildet hatte.

Versuch	Reaktionszeit in Minuten	cm ³ 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ für verbrauchtes Brom (theor. 7,32)	cm ³ 0,1 n-J ₂ für erhalten gebliebene H ₄ P ₂ O ₆ (theor. 7,32)
a) sauer	240	0,50	7,35
b) bicarbonatalkalisch	1	7,24	—
	10	7,55	0,08
c) alkalisch	240	0,20	6,97

¹⁾ P. NYLÉN u. O. STELLING, l. c.

²⁾ Phosphorige und schweflige Säure reagieren miteinander. Bei der angewendeten Bestimmungsmethode treten jedoch keine Fehler ein, weil alles Schwefeldioxyd aus der Lösung entwichen ist, bevor wesentliche Hydrolyse der Unterphosphorsäure eingetreten ist.

³⁾ A. SCHWICKER, Z. analyt. Chem. 78 (1929), 103.

Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösungen haben wir genauer festgelegt, indem wir Brom auf Natriumsubphosphat in Lösungen von Puffergemischen bekannten p_H 's einwirken ließen. Wir fügten gleiche Mengen Bromwasser zu gleichen Mengen Natriumsubphosphat, die in gleichen Volumina verschiedener Puffergemische gelöst waren und unterbrachen 1 Minute nach der Bromzugabe die Reaktion in der oben beschriebenen Weise. Die Bestimmungen des verbrauchten Broms und der verbrauchten Unterphosphorsäure gaben hinreichend übereinstimmende Werte.

Aus einer schnell laufenden Bürette wurden 10 cm³ 0,1 n-Bromwasser zu einer Mischung von 5 cm³ 0,0488 m-Na₂H₂P₂O₆·6H₂O-Lösung und 100 cm³ der betreffenden Pufferlösung gegeben. Für p_H 5,3—8,0 wurden Phosphat-, für 7,9—12,3 Boratpuffer nach SÖRENSEN verwandt. Nicht berücksichtigt sind eventuelle Einflüsse der Puffersalze auf die Dissoziation der Unterphosphorsäure.

p_H	cm ³ 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ für verbrauchtes Brom	cm ³ 0,1 n-J ₂ für verbrauchte H ₄ P ₂ O ₆	Oxydierte H ₄ P ₂ O ₆ in % der Theorie	p_H	cm ³ 0,1 n-Na ₂ S ₂ O ₃ f. verbrauchtes Brom	cm ³ 0,1 n-J ₂ für verbrauchte H ₄ P ₂ O ₆	Oxydierte H ₄ P ₂ O ₆ in % der Theorie
5,3	0,45	0,38	7,8	8,9	2,53	2,48	50,8
6,3	1,55	1,48	30,3	9,2	1,50	1,63	33,4
7,2	3,60	3,48	71,3	9,9	0,55	0,63	12,9
8,0	3,90	3,88	79,5	11,0	0,00	0,23	0
7,9	3,43	3,48	71,3	12,3	0,00	0,25	0

Wie aus der Figur zu sehen ist, liegt das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit etwa bei $p_H = 8$. Bei einer diesem Wert naheliegenden Wasserstoffionenkonzentration prüften wir Gleichung (2), indem wir Brom auf Natriumsubphosphat bei Gegenwart von überschüssigem Natriumbicarbonat einwirken ließen. Wir bestimmten die Menge der entstandenen Pyrophosphorsäure als Zinkpyrophosphat¹⁾ und untersuchten qualitativ, ob keine andere Säure des Phosphors bei der Reaktion gebildet wird.

100 cm³ 0,1 n-Bromwasser wurden zu einer Lösung von 0,9992 g Na₂H₂P₂O₆·6H₂O und 15 g NaHCO₃

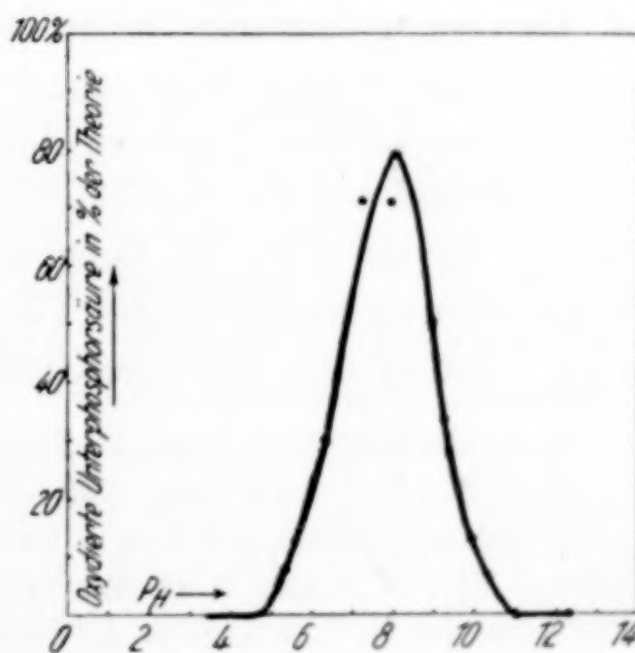


Fig. 1

¹⁾ S. J. KIEHL u. H. P. COATS, Journ. Amer. chem. Soc. 49 (1927), 2180.

in 100 cm³ Wasser gegeben. Nach 15 Minuten Stehen bei 20° wurde auf 250 cm³ aufgefüllt und je 50 cm³ analysiert.

Verbrauchtes Brom. Gef.: 13,14 cm³ 0,1 n-Na₂S₂O₃; Ber.: 12,72 cm³.

Entstandene Pyrophosphorsäure. Gef.: 0,1855, 0,1856 g Zn₂P₂O₇, entsprechend 0,1084 g H₄P₂O₇; Ber.: 0,1133 g H₄P₂O₇.

Es wurden also 95,7% der berechneten H₄P₂O₇-Menge gefunden. Ähnliche Versuche gaben: 95,2, 97,7, 96,4, 97,7% der Theorie. Da bei der Analyse von reinem Natriumpyrophosphat Werte von 97,2% der Theorie gefunden wurden, liegen die Abweichungen von der Theorie im Bereich unserer Bestimmungsfehler. Wir versicherten uns durch qualitative Versuche, daß weder Unterphosphorsäure der Oxydation entgangen war, noch daß Orthophosphorsäure entstanden war. Der etwas abgeänderte Nachweis von BÖTTGER¹⁾ zeigte, daß kein bzw. höchstens 0,5% des Phosphors als Orthophosphorsäure vorlag.

Wie aus den Versuchen hervorgeht, geht Unterphosphorsäure bei der Oxydation durch Brom quantitativ in Pyrophosphorsäure über, während eine Säure der Formel H₂PO₃ Orthophosphorsäure geben müßte. Dieser Schluß ist indessen nur dann stichhaltig, wenn Säuren mit einem P-Atom im Molekül durch Sauerstoffaufnahme nicht zu Säuren doppelter Molekülgröße gekoppelt werden. In der alten Literatur finden sich derartige Angaben, indem z. B. Silbernitrat die phosphorige Säure zu Unterphosphorsäure oxydieren soll.²⁾ Wir haben diese Angaben mit völlig negativem Ergebnis geprüft. Vor allem konnten wir unter den obigen Bedingungen, unter denen Unterphosphorsäure glatt zu Pyrophosphorsäure oxydiert wird, aus phosphoriger Säure lediglich Orthophosphorsäure gewinnen.³⁾

Nur Halogen oxydiert Unterphosphorsäure in derart glatter und übersichtlicher Weise. Fast alle anderen Oxydationsmittel wirken auf Unterphosphorsäure nicht, sondern nur auf ihr Hydrolysenprodukt phosphorige Säure ein. Aus solchen Oxydationen, die mit einer hydrolytischen Spaltung des Moleküls verbunden sind, können keine Schlüsse auf die Molekülgröße der Unterphosphorsäure gezogen werden. So ist z. B. die Lehrbuchangabe⁴⁾, daß die Beständigkeit der Unterphosphorsäure gegen Permanganat in kalter, stark schwefelsaurer Lösung und die Reaktionsfähigkeit der kochenden Lösung

¹⁾ H. MENZEL u. L. SIEG, Z. Elektrochem. **38** (1932), 283.

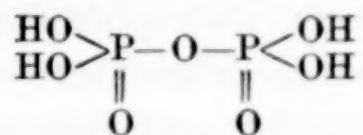
²⁾ A. SÄNGER, Lieb. Ann. **232** (1886), 14. Diese „Darstellungsmethode“ für Unterphosphorsäure gab uns in mehreren Versuchen keine Spur dieser Verbindung. Vgl. P. NYLÉN u. O. STELLING, l. c., S. 175.

³⁾ Bereits H. WIELAND u. A. WINGLER, Lieb. Ann. **434** (1923), 198 haben bei der Einwirkung von Brom auf phosphorige Säure unter anderen Versuchsbedingungen Orthophosphorsäure entsprechende Titrationswerte erhalten.

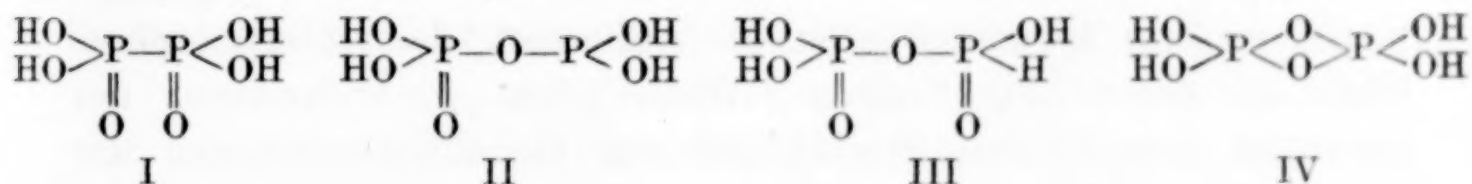
⁴⁾ K. A. HOFMANN, Lehrbuch d. anorg. Chem. 7. Aufl. (1931), S. 248.

auf eine Dissoziation der schwer oxydierbaren $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ in reduzierend wirkende H_2PO_3 zurückzuführen sei, deshalb unzulässig, weil stark schwefelsaure Lösungen von Unterphosphorsäure beim Kochen nach Gleichung (1) schnelle Hydrolyse zu phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure erleiden. Zur Beobachtung gelangt also bei diesem Vorgang nur die Oxydation der phosphorigen Säure. Allerdings wirken Permanganate auf Unterphosphorsäure auch unter Bedingungen ein, unter denen keine Hydrolyse der Unterphosphorsäure erfolgt, und zwar unter Bildung eines Gemisches von Pyro- und Orthophosphorsäure, wie schon SALZER¹⁾ fand und wir bestätigen können. Die Reaktion verläuft jedoch selbst in der Hitze langsam, ähnlich wie auch unterphosphorige Säure und phosphorige Säure von Permanganat nur relativ langsam oxydiert werden. Das sich abscheidende Mangandioxydhydrat erhöht die Unübersichtlichkeit der Reaktion.

Nicht nur für die Größe des Unterphosphorsäuremoleküls, sondern auch für seine Struktur lassen sich aus der Oxydation der Unterphosphorsäure zu Pyrophosphorsäure Schlüsse ziehen. Die Struktur der Pyrophosphorsäure ist zu



sichergestellt.²⁾ Für Unterphosphorsäure kommen dagegen die Formeln:



in Frage.³⁾ Eine Säure der Formel IV mit zweifacher Sauerstoffbrücke könnte zwar durch Oxydation in Pyrophosphorsäure übergehen, jedoch nur unter sekundär erfolgender, derart komplizierter innerer Wasserabspaltung, daß sie auszuschließen ist. Ferner würde eine solche Formel schlecht die glatte Hydrolyse der Unterphosphorsäure zu phosphoriger Säure und Orthophosphorsäure ausdrücken. NYLÉN entscheidet sich für Formel I, wobei es für ihn jedoch ein wesentliches Argument ist, daß Unterphosphorsäure von Halogenen nicht angegriffen wird. Uns scheint die glatte Oxydation durch Brom in bicarbonatalkalischer Lösung diese Formel sehr unwahr-

¹⁾ TH. SALZER, l. c.

²⁾ P. NYLÉN, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 182.

³⁾ P. NYLÉN u. O. STELLING, l. c. Dort die betreffenden Literaturangaben.

scheinlich zu machen; denn eine Verbindung der Formel I könnte nicht ausschließlich zu Pyrophosphorsäure oxydiert werden. Es ist schwer vorstellbar, daß eine P—P-Bindung durch Oxydation quantitativ in eine P—O—P-Bindung übergeht. Das für eine P—P-Bindung der Unterphosphorsäure benutzte Argument, daß alle Darstellungsweisen der Unterphosphorsäure von elementarem Phosphor ausgehen, in dem bereits P—P-Bindung vorliegt, ist deshalb nicht stichhaltig, weil alle Darstellungsmethoden (Autoxydation des Phosphors, Oxydation durch Einwirkung von Salpetersäure bei Kupfergegenwart oder durch Hypochlorit) heterogene, außerordentlich komplizierte Reaktionen darstellen, bei denen sich ein Gemisch von vielen Umwandlungsprodukten des Phosphors bildet, in dem sich Unterphosphorsäure durchschnittlich zu etwa 5—10%, höchstens zu etwa 25% vorfindet. Ohne in den Ergebnissen der Bromoxydation einen unbedingten Beweis für Formel II oder III¹⁾ zu sehen, scheinen uns diese Formeln alle Reaktionen der Unterphosphorsäure am besten wiederzugeben.²⁾ Solche Formeln, nach denen Unterphosphorsäure eine aus Orthophosphorsäure und phosphoriger Säure gebildete „Pyro“-Säure darstellt, könnten auch ausdrücken, daß die p_H -Abhängigkeit des Reduktionsvermögens bei Unterphosphorsäure und phosphoriger Säure ähnlich ist, indem phosphorige Säure ebenfalls in saurer Lösung resistent gegen Oxydantien ist und ihre volle Reduktionskraft in schwach alkalischem Medium aufweist.³⁾ Daß Unterphosphorsäure ein wesentlich schwächeres Reduktionsmittel darstellt als phosphorige Säure, ist kein Argument gegen die Auffassung der Unterphosphorsäure als einer „Pyro“-Säure. Wenn schon p_H -Änderungen der Lösungen wesentlichen Einfluß auf das Reduktionsvermögen der phosphorigen Säure haben, so können Kondensationen mit Orthophosphorsäure um so mehr ihr Reduktionsvermögen modifizieren. NYLÉN verweist, um die P—P-Bindung zu stützen, auf die Analogie der Unterphosphorsäure mit der Dithionsäure, in der S—S-Bindung vorliegt. Dithionsäure ist jedoch gegen Brom bei jedem p_H resistent und unterscheidet sich so wesentlich von Unterphosphorsäure.

¹⁾ Eine Verbindung der Formel III drückt nicht die vierfache Basizität der Unterphosphorsäure aus, ihre Existenz ist also zumindest in alkalischen Lösungen ausgeschlossen.

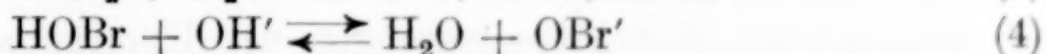
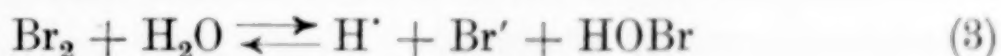
²⁾ Mit Ausnahme der jedoch offenbar sehr komplizierten Permanganateinwirkung.

³⁾ Vgl. B. BLASER u. I. MATEI, Ber. 64 (1931), 2286.

Es sei darauf hingewiesen, daß unterphosphorige Säure in bicarbonatalkalischer Lösung von Brom fast nicht angegriffen wird.¹⁾ Dieses in sauren Lösungen so außerordentlich wirksame Reduktionsmittel wird also im p_H -Bereich 8—9 schwieriger oxydiert als die gegen fast alle Oxydationsmittel beständige Unterphosphorsäure. Die Lehrbuchangabe, daß die Reduktionskraft der Säuren des Phosphors mit steigendem O-Gehalt abnimmt, gilt also nur dann, wenn man das Reduktionsvermögen der Säuren bei den für ihre Wirkung optimalen Wasserstoffionenkonzentrationen vergleicht. Sie trifft nicht zu, sobald man die Reduktionswirkungen bei gleichem p_H vergleicht.

Die Geschwindigkeit der Reaktion ist durch die Konzentrationen des Reduktionsmittels und des Oxydationsmittels bestimmt. Um die p_H -Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit zu deuten, muß man also die Veränderungen des Reduktionsmittels Unterphosphorsäure und des Oxydationsmittels Brom bei variabler Wasserstoffionenkonzentration betrachten.

Die in stark Mineralsaurer Lösung undissoziierte Unterphosphorsäure wird bei steigendem p_H in ihre Ionen zerfallen, und zwar werden bei den für die Oxydation durch Brom günstigen Wasserstoffionenkonzentrationen hauptsächlich $H_2P_2O_6''$ und HP_2O_6''' vorliegen.²⁾ Die Zusammensetzung wäßriger Bromlösungen ist in doppelter Beziehung p_H -abhängig, indem sowohl das Gleichgewicht der Bromhydrolyse als auch das der Salzbildung der unterbromigen Säure von der Konzentration der H^+ beeinflusst wird.



Man hat also bei steigendem p_H mit freiem Brom, unterbromiger Säure und ihren Ionen zu rechnen.³⁾ Die Konstanten von (4) sind nicht bekannt, so daß nicht genau zu berechnen ist, bei welchem p_H keine unterbromige Säure, sondern nur noch ihr Alkalisalz vorliegt. Man kann jedoch durch Benutzung der Konstanten der unterchlorigen Säure abschätzen, daß der Abfall der Oxydationsgeschwindigkeit der Unterphosphorsäure ungefähr übereinstimmt mit dem Verschwinden der freien unterbromigen Säure und der zunehmenden Hypobromitbildung. Da nun auch in anderen Fällen Hypo-

¹⁾ W. MANCHOT u. F. STEINHÄUSER, Z. anorg. u. allg. Chem. 138 (1924), 304.

²⁾ Wie aus den von W. D. TREADWELL u. G. SCHWARZENBACH, l. c. bestimmten Dissoziationskonstanten der Säure zu berechnen ist.

³⁾ Falls man von Polybromidionen Br_3' bzw. Br_3' absieht.

bromite schlechter oxydieren als Brom und freie unterbromige Säure, so erklären wir das Absinken der Reaktionsgeschwindigkeit im alkalischen Gebiet durch das geringere Oxydationsvermögen des Hypobromits. Den Anstieg der Kurve können wir nicht mit der p_H -Veränderung des Broms deuten, da andere Verbindungen durch Brom und unterbromige Säure etwa gleich schnell oxydiert werden, keinesfalls jedoch Geschwindigkeitsdifferenzen wie bei der hier vorliegenden Reaktion auftreten.

Die Tatsache, daß mineralisaure Lösungen der Unterphosphorsäure gegen Brom beständig, schwach alkalische Lösungen aber leicht angreifbar sind, erklären wir vielmehr damit, daß die undissoziierte Unterphosphorsäure ein geringeres Reduktionsvermögen besitzt als ihre Ionen. Wir setzen also die beobachtete p_H -Abhängigkeit der Oxydationsgeschwindigkeit aus zwei Kurvenzügen, des Reduktionsvermögens der Unterphosphorsäure (---) und des Oxydationsvermögens des Broms (.....) in der in Fig. 2 skizzierten Weise zusammen.

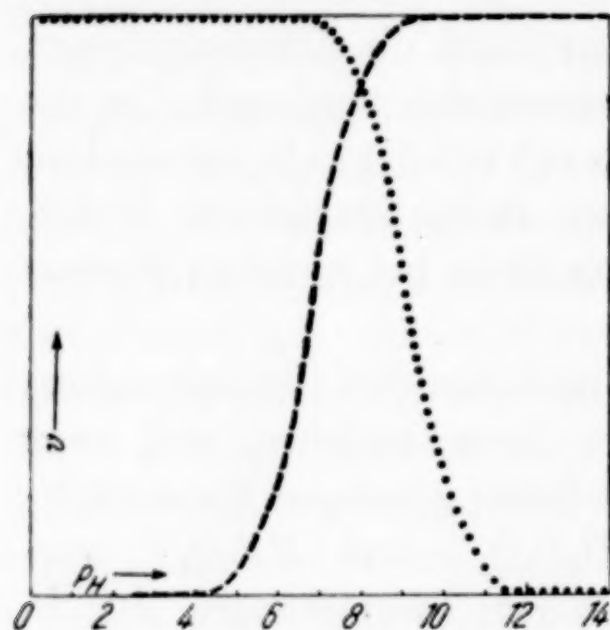


Fig. 2

Allerdings entscheiden unsere Versuche nicht, ob in stark

alkalischen Lösungen nicht auch das Reduktionsvermögen der Unterphosphorsäure abnimmt.

Das geringe Reduktionsvermögen der Unterphosphorsäure und das vielfach größere der Ionen dieser Säure könnte damit gedeutet werden, daß undissoziierte Säure und ihre Ionen verschiedene Struktur besitzen, indem beide einander tautomer sind¹⁾, wie es z. B. durch die Formeln II und III ausgedrückt wird. Bevor die Reaktion jedoch nicht kinetisch untersucht ist, betrachten wir solche Anschauungen als hypothetisch, da es auch möglich ist, daß die Oxydationen Kettenreaktionen darstellen, bei denen aus bestimmten Ionen hervorgehende Radikale Kettenträger sind.²⁾

Die angegebene Tatsache, daß alkalische Hypobromitlösungen auf Unterphosphorsäure nicht einwirken, bezieht sich nur auf reine Präparate dieser Säure. Wir stellten das zu unseren Versuchen ver-

¹⁾ B. BLASER u. I. MATEI, I. c.

²⁾ Im Sinne von F. HABER u. R. WILLSTÄTTER, Ber. **64** (1931), 2844.

wendete Natriumsubphosphat nach dem Verfahren von ROSENHEIM¹⁾ dar, das in der Einwirkung von Salpetersäure auf farblosen Phosphor bei Gegenwart von Kupfer besteht. Trotz mehrfachem (5fachem) Umkristallisieren aus heißem Wasser hält das Natriumsalz hartnäckig Kupferspuren fest, die durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wäßrige Lösung einer größeren Salzmenge nachgewiesen werden können. Der geringe Kupfergehalt solchen Natriumsubphosphats bewirkt auch in stark alkalischer Hypobromitlösung Oxydation. Wir haben das zu den Versuchen verwendete Natriumsubphosphat stets mit Schwefelwasserstoff behandelt, die geringe Menge des kolloidal fallenden Kupfersulfids mit Tierkohle entfernt und das nunmehr kupferfreie Natriumsalz noch mehrfach aus heißem Wasser umkristallisiert. Ein derartiges Präparat erleidet auch bei 20stündiger Behandlung mit alkalischen Hypobromitlösungen bei 40° nur geringe Oxydation (Versuch a), während Hinzufügung geringer Kupfersulfatmengen die Oxydationsgeschwindigkeit stark erhöht (Versuch b).

Ein solcher aktivierender Einfluß geringer Kupfermengen auf das Oxydationsvermögen von Natriumhypobromitlösungen ist seit langem bekannt und hat neuerdings durch FEIGL interessante analytische Anwendung gefunden.²⁾ Ebenso wie andere durch Kupfer katalysierte Reaktionen läßt sich auch die Oxydation der Unterphosphorsäure mit alkalischer Hypobromitlösung durch negative Katalysatoren hemmen bzw. verhindern. Während wir mit Mannit keine wesentliche Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit erzielen konnten, verhinderte Leim schon in Konzentrationen von 0,09 mg/cm³ die aktivierende Wirkung von Kupfermengen von 0,0003 mg/cm³ (Versuch c). Da auch der bereits geringe Umsatz möglichst kupferfreier Lösungen durch Leimzusatz weitgehend aufgehoben wurde (Versuch d) schließen wir, daß diese geringen Umsätze nur dadurch zustande kamen, daß kleine, schwer zu entfernende Kupfermengen der angewendeten Reagenzien die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhten.

Reaktionsvolumen 225 cm³. 40°. 20 Stunden. Alle Lösungen waren in bezug auf KOH 0,065 n.; auf Brom 0,045 n.; auf H₄P₂O₆ 0,00976 m. Möglichst

¹⁾ J. CORNE, Jahresber. 1882, 246; A. ROSENHEIM u. J. PINSKER, Ber. 43 (1910), 2003; W. JUNG, Diss. Berlin 1930. Wir haben mehrfach nach diesem Verfahren in der Abänderung von W. JUNG mehrere hundert Gramm Natriumsubphosphat hergestellt, so daß auch wir diese Darstellungsmethode trotz gelegentlicher Störungen empfehlen.

²⁾ F. FEIGL u. E. FRÄNKEL, Ber. 65 (1932), 541.

reine Substanzen, sorgfältig gereinigte Gläser. Der Umsatz ist nicht durch den Hypobromitverbrauch meßbar, da unter diesen Bedingungen der Selbstzerfall des Hypobromits stark ist. Es wurde daher die erhalten gebliebene Unterphosphorsäure bestimmt.

Versuch	Cu ⁺⁺ in mg/cm ³	Leim in mg/cm ³	Verlust an H ₄ P ₂ O ₆ in %
a	—	—	14,5
b	$2,8 \cdot 10^{-4}$	—	50,5
c	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-2}$	10,1
d	—	$9 \cdot 10^{-2}$	6,3

Nur im stark alkalischen Medium haben wir eine Wirkung des Kupfers feststellen können. In stark sauren Lösungen trat trotz Zugabe größerer Kupfermengen keine Oxydation ein, und die hohe Oxydationsgeschwindigkeit des schwach alkalischen Gebietes war weder durch Kupfer zu steigern, noch durch Leim zu verringern.

Das System Unterphosphorsäure-Hypobromit erscheint geeignet zum Studium von Schwermetallkatalysen. Wir erwähnen hier nur eine Folgerung aus unseren Versuchen: FEIGL hat auf die Parallele der Aktivierung von Natriumhypobromitlösungen durch Cu, Ni, Co und ihrer durch die gleichen Metalle beschleunigten Selbstzersetzung hingewiesen und auf Grund seiner Versuche angenommen, „daß die sauerstoffübertragende Wirkung bestimmter Metalle darauf beruht, daß die Zerlegung von Hypobromit gemäß $\text{NaOBr} \rightarrow \text{NaBr} + \text{O}$ erfolgt und der gebildete atomare Sauerstoff die Oxydation bewerkstelligt.“ Gemäß dieser Anschauung müßte in unseren Versuchen Unterphosphorsäure lediglich Akzeptor für den aus dem Natriumhypobromit frei werdenden atomaren Sauerstoff sein. Kupferhaltige Lösungen von Natriumhypobromit sollten unter sonst gleichen Bedingungen gleich starken Hypobromitverlust zeigen, gleichgültig, ob sie Unterphosphorsäure enthalten oder nicht. Unsere Versuche sprechen gegen diese Ansicht, da Lösungen, die Unterphosphorsäure enthalten, etwa 10fach stärkeren Hypobromitverlust aufweisen.

Die Lösungen, deren Volumen 250 cm³ betrug, wurden bei Zimmertemperatur im Dunkeln aufbewahrt. Alle Lösungen waren in bezug auf KOH 0,18 n.; auf Brom 0,04 n.

Versuch	Na ₂ H ₂ P ₂ O ₆ · 6H ₂ O in mol/Liter	Cu ⁺⁺ in mg/cm ³	Hypobromitverlust in %	
			20 Stunden	70 Stunden
a	—	$7,6 \cdot 10^{-3}$	4	8
b	0,0088	$7,6 \cdot 10^{-3}$	43	57
c	0,0088	—	0	1

Die Parallelität zwischen Oxydationsvermögen und Selbstzerfall von Hypobromit unter dem Einfluß von Kupfer, auf die FEIGL zuerst hingewiesen hat, möchten wir so deuten, daß Hypobromit durch Kupfer in ungeklärter Weise aktiviert wird, und daß dieses aktivierte Hypobromit sowohl an oxydable Verbindungen leichter seinen Sauerstoff abgibt, als auch leichter zerfällt. Der aus der Selbstzersetzung stammende Sauerstoff ist jedoch nicht das Oxydans, sondern das aktivierte Hypobromit.

Die Arbeit wird fortgesetzt, insbesondere sollen die Reaktionen kinetisch untersucht werden.

Berlin, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1933.

Über die Verwendung von Elektronenröhren und ungedämpften Hochfrequenz- schwingungen in der quantitativen Spektralanalyse

Von G. POTAPENKO

Mit einer Figur im Text

Die praktische Anwendung der quantitativen Spektralanalyse mittels Funkenspektren leidet immer, unabhängig davon, ob das zu untersuchende Material nach dieser oder jener Art eingegliedert ist, an den beiden folgenden Schwierigkeiten: Die Inkonstanz des Funkens und die Zerstäubung der zu untersuchenden Substanz während des Ganges der Analyse. Wird dieser Umstand nicht im Auge behalten, so kann dies bei sehr großer Empfindlichkeit der Anordnung dazu führen, daß die Genauigkeit der Analyse sich als ungenügend zeigt, und die Resultate kaum noch reproduzierbar sind.

Auf zwei Wegen kann eine hinreichende Konstanz des Funkens und eine genügend schwache Zerstäubung der Substanz erreicht werden, nämlich durch Verbesserung der Konstruktion der Funkenstrecke (Fulgurator), oder durch Änderung der Natur des Speisungsstromes für den Fulgurator.

Konstruktionsvorschläge für Fulguratoren liegen bereits viele vor, und tatsächlich ist es möglich, mit einigen verbesserten Fulguratoren, bei notwendiger Vorsicht in der Bedienung derselben, die Genauigkeit der Analyse beträchtlich zu steigern.

Die Änderung der Natur des Fulgurators ist das radikalere Mittel. Es besteht darin, daß von der gewöhnlichen, aperiodischen Entladung zu einer oszillierenden Entladung übergegangen wird, mit anderen Worten, in der Einführung der Hochfrequenz in die Praxis der Spektralanalyse. Die Vorzüge der Verwendung von Hochfrequenzschwingungen für die Spektralanalyse sind schon von SCHUSTER und HEMSALECH¹⁾ erkannt worden. Vor nicht langer Zeit haben GERLACH

¹⁾ A. SCHUSTER u. G. HEMSALECH, Proc. Roy. Soc. **64** (1899), 331; Phil. Trans. **193** (1899), 189; vgl. auch G. HEMSALECH, Journ. de Phys. **8** (1901), 652; G. HEMSALECH, „Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles“. Paris 1901.

und SCHWEITZER¹⁾ und FEUSSNER²⁾ neue Versuchsanordnungen für die Speisung des Fulgurators durch Hochfrequenz vorgeschlagen, und kürzlich haben GORONCY und URBAN³⁾ die Verwendung von Elektronenröhren zur Erzeugung des Hochfrequenzspeisungsstromes des Fulgurators in Vorschlag gebracht.

Wir möchten dazu bemerken, daß die Einführung der Elektronenröhre in die Praxis der Funkenspektralanalyse als Mittel zur Erzeugung hochfrequenter Speisungsströme (ungedämpfte, hochfrequente Schwingungen) schon seit vielen Jahren von uns vorgeschlagen und auch untersucht wurde.⁴⁾ Der Fulgurator wurde dabei unmittelbar in den Schwingungskreis der Röhre in sogenannter Dreipunktschaltung eingesetzt. Die bei dieser Schaltungsweise erhaltenen Funken sind sehr hell und sehr konstant, und man findet, daß die Spektren der auf solche Weise gewonnenen Funken ihrem Charakter nach den Bogen-spektren gleichen.

Die von GORONCY und URBAN vorgeschlagene Hochfrequenzanordnung kommt sehr nahe der von uns verwendeten, nur ist in ihrer Schaltungsweise der Fulgurator nicht unmittelbar in den Schwingungskreis der Röhre eingesetzt, sondern parallel zur Selbstinduktion und Kapazität des Schwingungskreises geschaltet.⁵⁾

Jede direkte Einschaltung des Fulgurators in den Schwingungskreis der Röhre, ob in Serie oder parallel, hat immer den Nachteil, daß die Spannungen an der Funkenstrecke verhältnismäßig klein sind. Die Spannung ist jedenfalls nie größer als die Spannungen im Schwingungskreis selbst, und diese sind immer von der Ordnung der normalen Betriebsspannung der Röhre.

Höhere Spannungen für die Funkenstrecke können dagegen durch passende induktive Kopplung des Fulgurators mit dem Schwingungskreis erzielt werden.⁶⁾ Demgemäß haben wir neuerdings eine Ver-

¹⁾ W. GERLACH u. E. SCHWEITZER, Z. anorg. u. allg. Chem. **195** (1931), 255.

²⁾ O. FEUSSNER, Z. techn. Phys. **13** (1932), 573.

³⁾ GORONCY u. URBAN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 28.

⁴⁾ G. POTAPENKO, Verhand. d. Wiss. Forsch. Inst. f. Phys. u. Krist. der Moskauer Universität, Heft 3, 1925 (Russisch mit deutschem Auszug).

⁵⁾ GORONCY u. URBAN, l. c., vgl. Fig. 3.

⁶⁾ Induktive Kopplung eines Fulgurators mit einem Schwingungskreis einer Röhre ist von uns schon in der oben erwähnten Arbeit untersucht worden (POTAPENKO, l. c., vgl. Fig. 3), ohne aber brauchbare Resultate zu erzielen. Dieses Resultat ist auf die geringe Leistung der Röhren und auf die niedrige Spannung der damals benutzten Anordnung zurückzuführen. Daher konnten nur äußerst kleine Funken erzeugt werden, und zudem war die Handhabung sehr schwierig.

suchsanordnung ausgearbeitet, welche die Möglichkeit bietet, an den Enden der Funkenstrecke Spannungen zu haben, die um ein mehrfaches größer sein können, als die Spannungen im Schwingungskreis der Röhre selbst.

Die von uns gegenwärtig verwendete Versuchsanordnung ist in Fig. 1 dargestellt. Der Fulgurator F befindet sich in separatem Kreis

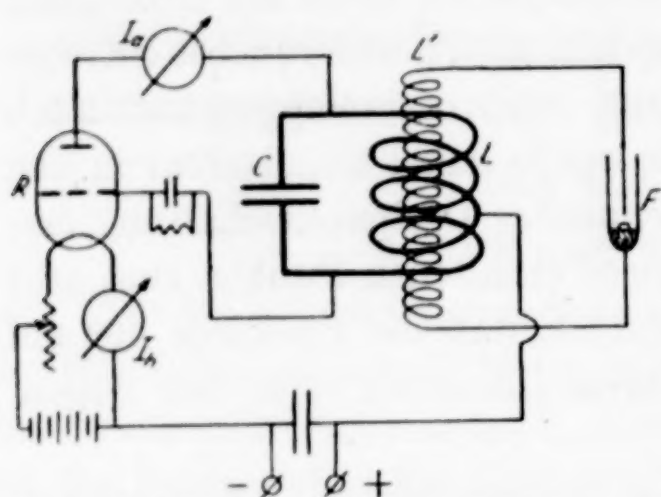


Fig. 1. Versuchsanordnung zur Erzeugung von Funken mittels Hochspannungs-Hochfrequenzströmen

mit der Selbstinduktion L' ; dieser letztere ist induktiv zum Schwingungskreis LC der Elektronenröhre R gekoppelt. C ist ein variabler Kondensator, und L eine aus wenigen Windungen aus dickem Kupferdraht bestehende Selbstinduktion. Die Zahl der Windungen der Spule L' wird so gewählt, und die Kapazität C so eingestellt, daß der Schwingungskreis $L'F$ sich in Resonanz zum Schwingungskreis LC befindet.

Der Schwingungskreis $L'F$ besitzt keinen besonderen Kondensator; seine Kapazität ist nur durch die innere Kapazität der Spule L' bestimmt. Es ist klar, daß diese Anordnung dem Schema eines Resonanztransformators entspricht, und könnte am besten als Teslatriansformator mit einer ungedämpften Erregung bezeichnet werden.

Für die Konstanz des Funkens erweist sich als absolut notwendig, daß die Leistung der Röhre nicht nur gerade alle Verluste in den Schwingungskreisen deckt, sondern daß sie mehrfach größer sein muß, als der im Funken abgegebene Energiebetrag. Wir verwenden daher eine Röhre von 500 W. Leistung.

Eine von uns vor kurzem benutzte, nach dem Schema von Fig. 1 konstruierte Apparatur erlaubt, bei einer Frequenz von $1,5 \cdot 10^6$ bis $7,5 \cdot 10^6$ (Wellenlänge $\lambda = 200\text{—}40$ m) an den Enden der Spule L' eine Spannung von 80—100 kV zu erhalten. Die Veränderung der Frequenz kann leicht durch Änderung der Einstellung der Kapazität und der Zahl der Windungen der Selbstinduktion L' bewerkstelligt werden.

Die Einzelheiten über Aufbau und Konstruktion sind nicht von Bedeutung; sie können in weiten Grenzen unterschiedlich sein. Wesentlich ist nur eine Abstimmung auf Resonanz der Kreise LC und $L'F$ und eine sehr gute Isolierung der einzelnen Windungen der Spule L' . Bei der hohen verwendeten Schwingungsfrequenz sind die

Abmessungen der Spule L' klein, und die Isolierung bietet keine großen Schwierigkeiten. Die Anzahl der Windungen kann man annähernd so bestimmen, daß die Gesamtlänge des Drahtes der Spule der halben Wellenlänge der gewünschten Frequenz gleich kommt. Die genauere Abstimmung kann man hierauf leicht mittels Änderung der Einstellung der Kapazität C machen, und so die maximale Funkenlänge herstellen. Wir benutzen für die Spule L' einen Glaszylinder von ungefähr 10 cm Durchmesser und isolieren die Windungen mit Seide und Schellack.

Eine einfache Kontrolle über die Konstanz der Röhrenbelastung mit Hilfe eines Amperemeters im Heiz- und Anodenkreis ist vollständig hinreichend für die Konstanz des Funkens. Jedenfalls sind die auf solche Weise erzeugten Funken in ihrer Konstanz wesentlich besser als jene, hergestellt durch Verwendung eines üblichen Tesla-transformators, und an den in Intervallen von mehreren Tagen aufgenommenen Spektrogrammen kann praktisch kein Unterschied in der Intensität der Spektrallinien wahrgenommen werden. Die Kontrollversuche sind mit einem Fulgurator vom üblichen Typus (Funke zwischen Platinspitze und Lösung der zu untersuchenden Substanz) und mit den Standardlösungen der Chloride von Ca, Sr und Ba ausgeführt. Die Zerstäubung des Materials ist gering, wie allgemein bei jeder Hochfrequenzspeisung des Fulgurators, und die Empfindlichkeit der Analyse erweist sich von normaler Ordnung, d. h. 0,01 Relativprocente von Sr und Ba zu Ca sind gut meßbar.

Außer der sehr großen Konstanz des Funkens, zusammen mit der geringen Zerstäubung des Materials, hat die Verwendung von ungedämpften Hochfrequenzschwingungen noch den großen Vorteil, daß in den Spektren die Luftlinien praktisch nicht auftreten. Auf diesen Umstand haben wir in der obengenannten Arbeit bereits hingewiesen. Die Ursache für die verschwindend geringe Intensität der Luftlinie in den Funkenspektren mit ungedämpften Schwingungen ist aus den Resultaten der Untersuchungen SCHUSTER und HEMSALECH's¹⁾ ersichtlich; denn sie haben beobachtet, daß bei einer oszillierenden Entladung die erste Schwingung durch die Luft geht, und erst alle weiteren Schwingungen sich im Metaldampf abspielen, wodurch zuerst, der ersten Schwingung zugehörig, die Luftlinien im Spektrum auftreten, und darauf die Metalllinien sich anschließen. Je größer die Anzahl der Schwingungen im Entladungsvorgang ist, desto heller

¹⁾ A. SCHUSTER u. G. HEMSALECH, l. c.

werden die Metalllinien gegenüber den Luftlinien. So können wir es auch ohne weiteres verstehen, wenn im Funkenspektrum mit ungedämpften Schwingungen die Intensität der Luftlinien eine minimale sein muß.

Zusammenfassung

1. Eine Beschreibung einer Versuchsanordnung für die Erzeugung von Funken für die Spektralanalyse mittels ungedämpfter Hochfrequenzschwingungen wird gegeben; sie stellt eine Art von Resonanztransformator dar, gespeist durch eine Elektronenröhre, bietet die Möglichkeit, hochfrequente Ströme von einer Spannung zu erzeugen, die mehrfach größer ist als die normalen Spannungen in den Schwingungskreisen der Röhre selbst. Die verwendete Apparatur ergibt bei einer Frequenz von $1,5 \cdot 10^6$ bis $7,5 \cdot 10^6$ ($\lambda = 200\text{—}40\text{ m}$) eine Spannung von 80—100 kV.

2. Bei genügender Leistung der Röhre sind die Funken sehr konstant und die Analysenresultate gut reproduzierbar. Spektrogramme, aufgenommen in Zeitintervallen von mehreren Tagen, ergeben keinen merklichen Unterschied in der Intensität der Linien.

3. Ein großer Vorteil in der Verwendung von ungedämpften Hochfrequenzschwingungen in der Funkenspektralanalyse besteht darin, daß die erhaltenen Spektren praktisch vollkommen luftlinienfrei sind.

Pasadena, Calif., *Norman Bridge Laboratory of Physics, California Institute of Technology.*

Bei der Redaktion eingegangen am 16. August 1933.

Über das Sieden geschmolzener reziproker Salzpaare Das System (NaK)(ClJ)

VON ERNST JÄNECKE

Mit 11 Figuren im Text

Einleitung. Obwohl bereits schon vor fast 30 Jahren Roozeboom in seinem grundlegenden Buche (Heterogene Gleichgewichte 1904, 2. Heft, Friedr. Vieweg und Sohn) die beste graphische Darstellung für die Siedeerscheinungen binärer Gemische gegeben und eingehend auseinandergesetzt hat, wird diese bedauerlicherweise noch nicht immer und überall angewendet. Es gibt sogar Lehrbücher der physikalischen Chemie, die sie nicht gebührend, manchmal sogar überhaupt nicht behandeln. Die geniale zusammenfassende Darstellung der Siedeerscheinung aller Gemische in einem räumlichen Modell bei wechselnden Temperaturen und Drucken wird ebenfalls oftmals nicht erwähnt. Dabei ist sie die einfachste Darstellung der Gleichgewichte, herauf bis zu den überkritischen Temperaturen und herunter bis zu solchen mit festen Bodenkörpern. Hierdurch umfaßt sie noch alle Erscheinungen beim Schmelzen und Sublimieren.

Bis vor kurzem gab es keine experimentelle Untersuchung über das Sieden von Gemischen reziproker Salzpaare, weshalb es auch nicht nötig war, sich theoretisch eingehender damit zu befassen. Nachdem jetzt von B. GREINER und K. JELLINEK¹⁾ in einer experimentell wertvollen Arbeit das Sieden der Gemische (NaK) (ClJ) bei 1180° untersucht wurde, hat auch eine theoretische Untersuchung des Siedens und Verdampfens der Gemische solcher Salze Interesse. Als Beispiel soll an dem von GREINER und JELLINEK untersuchten System das Verhalten untersucht werden. Es soll auch an ihren Ergebnissen, entgegen ihrer eigenen Ansicht, gezeigt werden, daß es möglich ist, die Partialdrucke sämtlicher Gemische abzuleiten. Hierbei ergibt sich von selbst, daß auch einige Irrtümer in der Begründung der Eigentümlichkeit der Dampfdruckkurven richtiggestellt werden.

¹⁾ B. GREINER u. K. JELLINEK, Z. phys. Chem. 165 A (1933), 97.

Binäre Mischungen. In den Fig. 1—4 ist die von Roozeboom eingehend behandelte Darstellungsweise der Dampfdrucke binärer flüssiger Gemische für verschiedene Fälle wiedergegeben. Die beiden ersten Figuren sind unter Benutzung der Zahlenangaben von GREINER und JELLINEK konstruiert worden. Die zugehörigen

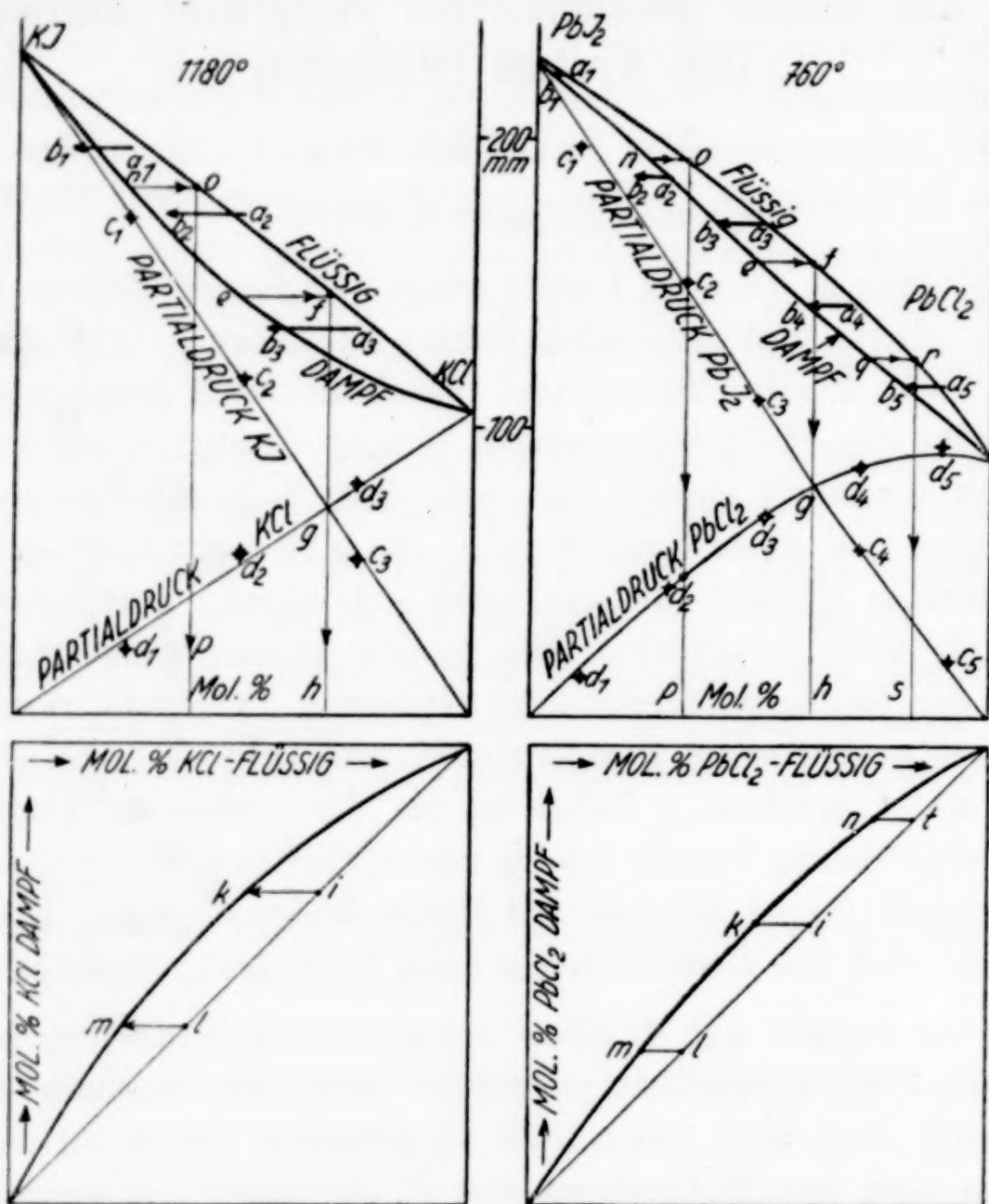


Fig. 1a u. 1b

Fig. 2a u. 2b

Werte sind in den beiden Tabelle 1 und 2 enthalten. Die horizontalen Pfeile in Fig. 1a beziehen sich auf die von GREINER und JELLINEK beobachteten Drucke für Gemische geschmolzener Salze bestimmter Zusammensetzung bei 1180°. Die Punkte a entsprechen dem gewählten Mischungsverhältnis der Flüssigkeiten, b der gefundenen Zusammensetzung des Dampfes, beide ausgedrückt in Molprozent. Es ist ein ganz besonderer Vorzug dieser Darstellungsart von Roozeboom, daß alle beobachteten Werte: Dampfdruck, Zusammensetzung der Flüssigkeit und der zugehörigen Dämpfe in einer einzigen Figur

Tabelle 1
 $\text{PbCl}_2\text{--PbJ}_2$
 Dampfdrucke bei 760°

Mol.-% PbCl_2		Partialdruck		Gesamt- druck
flüssig	dampfförmig	PbCl_2	PbJ_2	
100	100	—	—	88,5
0	0	—	—	22,8
90	82,7	95,5	20,0	115,5
70	59,9	85,6	57,7	143,3
50	39,8	68,5	102,2	170,7
30	22,8	45,2	152,5	197,7
10	6,1	12,9	197,9	210,8

Tabelle 2
 $(\text{NaK})(\text{ClJ})$ bei 1180°
 (Die beobachteten Werte nach B. GREINER und K. JELLINEK)

Mol.-%						Gesamtdruck		Partialdrucke	
flüssig		gasförmig							
K	J	K		J					
		beob.	korr.	beob.	korr.	beob.	ber.		
								NaCl	KCl
25	0	31	32	0	—	83,1	81	57,1	26,0
50	0	56	57	0	—	83,0	88	36,7	46,3
75	0	83	83	0	—	96,6	98	20,3	76,3
								NaCl	NaJ
0	25	0	—	52	50	119,2	120	57,0	62,2
0	50	0	—	78	72	178,7	167	39,8	138,9
0	75	0	—	90	89	216,2	213	22,2	194,0
								NaJ	KJ
25	100	24	22	100	—	249,3	253	189,1	60,3
50	100	46	45	100	—	248,0	246	132,9	115,1
75	100	73	71	100	—	244,4	238	66,8	177,6
								KCl	KJ
100	25	100	—	40	43	135,3	137	80,8	54,5
100	50	100	—	67	68	174,3	168	57,1	117,2
100	75	100	—	88	85	195,9	200	23,6	172,3
25	50	27	25	68	67	180,7	168		
50	75	49	47	83	83	213,0	206,5		
50	50	46	48	62	62	172,6	167,5		
50	25	50	51	35	35	114,1	128,5		
75	50	74	74	62	62	174,2	167		

wiedergegeben werden. Hierdurch ist es möglich, Versuchsfehler in besserer Weise auszugleichen als in allen Darstellungen, die nur zwei der beobachteten Größen enthalten. Ein weiterer sehr großer Vorzug ist es, daß nur die wirklich gefundenen Werte für Dampf und Flüssigkeitszusammensetzung in der Darstellung enthalten sind, und daß

zunächst gar keine Annahmen gemacht werden über den Zustand des Dampfes. Solche liegen bereits dann vor, wenn man Darstellungen nach Partialdrucken benutzt, denn hierbei wird als selbstverständlich angenommen, daß der Dampfdruck der Bestandteile sich entsprechend der Zusammensetzung des Dampfes proportional dem Molverhältnis der beiden Komponenten verteilt. Dieses wird sicherlich vielfach der Fall sein, doch kann es auch Abweichungen von der Regel geben. Der Zusammenhang zum Chemismus des Dampfes ist von ROOZEBOOM bereits 1904 für verschiedene Fälle auseinandergesetzt worden (l. c., S. 49 ff.).

An den wagerechten Pfeilen der Fig. 1a erkennt man, wie auch JELLINEK und GREINER angeben, deutlich, daß hauptsächlich die Größe des Dampfdruckes eine gewisse Ungenauigkeit hat. Bei Verschiebung der Pfeile nach oben oder unten ergeben sich für Flüssigkeit und Dampf gleichmäßigere Linienführungen. In der Tabelle 1 ist vermerkt worden, welche Korrektur an den beobachteten Größen vorgenommen wurden, um eine bessere Gleichmäßigkeit der Kurven zu bekommen. Das Ergebnis zeigt in Fig. 1a die Flüssigkeitskurve als eine gerade Linie und die dazugehörigen Dampfdruckkurve von einer Form, daß ein ideales Gleichgewicht vorliegt, wie es von ROOZEBOOM (S. 11) auseinandergesetzt wurde und auch den Untersuchungen von VAN DER WAALS entspricht. Die beiden Kurven führen zu Partialdruckkurven der beiden Komponenten, die vollständig gerade Linien sind. Dieses ergibt sich aus der Konstruktion dieser Kurven. Der Linienzug *efgh* zeigt beispielsweise die Art der Auffindung des flüssigen Gemisches, dessen Dampf gleichviel von beiden Komponenten enthält, und der Partialdrucke *e* liegt auf der Dampfkurve beim Mischungsverhältnis 50 zu 50 Mol-%, *f* ist die zugehörige Flüssigkeit und *g* der Halbierungspunkt von *fh*. Dieser Punkt *g* liegt im Schnittpunkt beider gezeichneten Partialdruckgeraden. Daß diese genaue Geraden sind, zeigen auch die eingezeichneten Partialdruckpunkte *c* und *d*, welche von GREINER und JELLINEK aus ihren gefundenen Werten berechnet wurden. Die beiden in der Fig. 1a stärker ausgezogenen Kurven für flüssig und gasförmig erlauben es, wie gezeigt, die Partialdruckkurven zu konstruieren und das Verhalten vollständig wiederzugeben. Rein mathematisch ist natürlich klar, daß man auch zur Wiedergabe der Untersuchungsergebnisse zwei andere Kurven, z. B. nur die Partialdruckkurven, benutzen kann. Es läßt sich jedoch aus den beiden anderen Kurven für flüssig und gasförmig sehr viel einfacher und bequemer

das Verhalten ablesen. Im besonderen ist noch zu beachten, daß die Darstellungsart durch Partialdruckkurven versagt, sobald man in das überkritische Gebiet kommt, während die Darstellung der Kurven für flüssig und dampfförmig bestehen bleibt. Dieses ist ebenfalls von Roozeboom eingehend erörtert worden.

Besonders zu Interpolationszwecken ist manchmal noch eine andere Darstellung heranzuziehen, die in Fig. 1b angegeben ist. Sie gibt bei der konstanten Temperatur (1180°) die Zusammengehörigkeit von Dampf und Flüssigkeit ihrem Mischungsverhältnis nach wieder. Zur Konstruktion dieser Kurven sind zwei zusammengehörige Gemische vom Vermischungsverhältnis (k) 50:50 und (i) 75:25 im Dampf benutzt. Die zugehörigen Flüssigkeiten sind i und l . Auch diese Darstellung gibt zusammen mit der Darstellung der Gesamtdrucke der Flüssigkeiten ein vollständiges Bild des Verhaltens. Es sind jedoch im Gegensatz zu der anderen Darstellung zwei Zeichnungen erforderlich.

Die Fig. 2a und b geben in gleicher Weise für ein anderes von GREINER und JELLINEK untersuchtes Salzpaar die Dampfdrucke und den Zusammenhang zwischen Flüssigkeit und Dampf wieder. Die Flüssigkeitskurve ist in diesem Falle keine Gerade, sondern nach oben gekrümmt (positiv). Die für die Konstruktion benutzten korrigierten Werte sind in Tabelle 2 vermerkt. Eine Eigentümlichkeit liegt in diesem Falle darin, daß die Partialdruckkurve an der PbCl_2 -Seite größere Werte enthält als PbCl_2 . Dieses ist aber nicht mit der Bildung von Verbindungen zu begründen, worauf schon vor langer Zeit VAN DER WAALS hingewiesen hat. Führt man den Quotienten aus Partialdruck und Druck des reinen Stoffes bei der für die Untersuchung gewählten Temperatur als „Aktivität“ ein, so erhält man in diesem Falle an der PbCl_2 -Seite größere Werte als 1. Die Einführung dieser Größe erscheint unnötig, weshalb hier auch nicht weiter darauf eingegangen werden soll. Die Fig. 2b ist in gleicher Weise aus 2a konstruiert wie 1b aus 1a. Beide Figuren, 1b und 2b, sind gleichartig, trotzdem infolge der absoluten Dampfdruckwerte im zweiten Falle das Verhalten wesentlich anders ist. Man erkennt auch hier den Vorzug der Roozeboom'schen Darstellungsart.

In den beiden Fig. 3 und 4 sind noch in gleicher Weise zwei Fälle dargestellt, solche mit einem Maximaldruck und einem Minimaldruck. Besonders der durch die Fig. 3 dargestellte Fall kommt häufig vor. Die Konstruktion der Partialdruckkurven ist in gleicher Weise wie bei den Fig. 1 und 2 durchgeführt. Aus den Werten

des Maximal- oder Minimaldruckes und dem Mischungsverhältnis der Bestandteile in diesen Punkten (M) ergibt sich die Konstruktion je eines Punktes c_m und d_m auf den beiden Partialdruckkurven. In der unteren Darstellung 3a und 4b haben die Kurven einen Schnittpunkt mit der Diagonalen, der den Mischungen mit maximalem oder minimalem Dampfdruck entspricht, weil hier Dampf und Flüssigkeit gleiche Zusammensetzung haben.

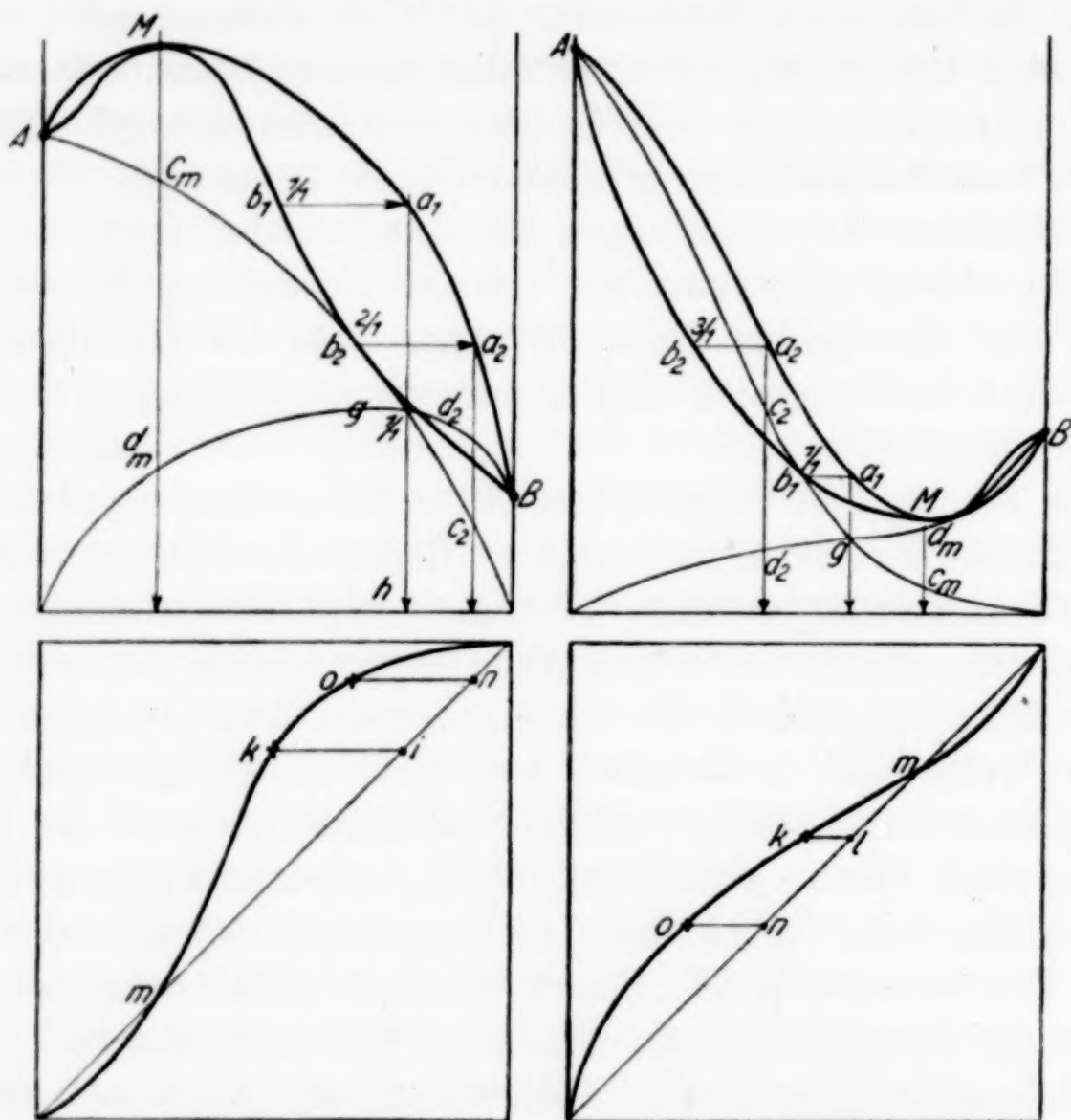


Fig. 3a u. 3b

Fig. 4a u. 4b

Die Partialdruckkurven sind in allen vier Fällen so konstruiert, daß für ein bestimmtes Mischungsverhältnis die Partialdrucke der beiden Stoffe addiert, den Gesamtdruck ergeben. Es ist also angenommen, daß der Dampfdruck von Dampf molekülen herrührt mit dem Molekulargewichte der Komponenten, nach denen die Molprozent berechnet sind. Von VAN DER WAALS ist bereits gezeigt worden, daß alle vier Fälle bei normalem Verhalten vorkommen können. Selbstverständlich können auch besondere Ursachen dazu führen, daß die Kurven von der normalen Form der Fig. 1 abweichen. Von ROOZEBOOM ist bereits vor fast 30 Jahren die Ursache dieser

Abweichung, wie Dissoziation, Assoziation, Bildung von Verbindungen, Ionisation usw. weitgehend erörtert. Es soll nur darauf hingewiesen werden, wie stark der Partialdruck der Komponente B im Falle eines Maximaldruckes steigen kann (vgl. Fig. 3a). Sonst ist es nicht nötig, weiter darauf einzugehen.

Das Sieden reziproker Salzpaare

Die Darstellung des Verhaltens für das Sieden reziproker Salzpaare ergibt sich aus der Darstellungsart von Roozeboom für binäre Gemische in Verbindung mit der üblichen Darstellung der Mischungen reziproker Salzpaare im Quadrat. An dem von GREINER und JELLINEK

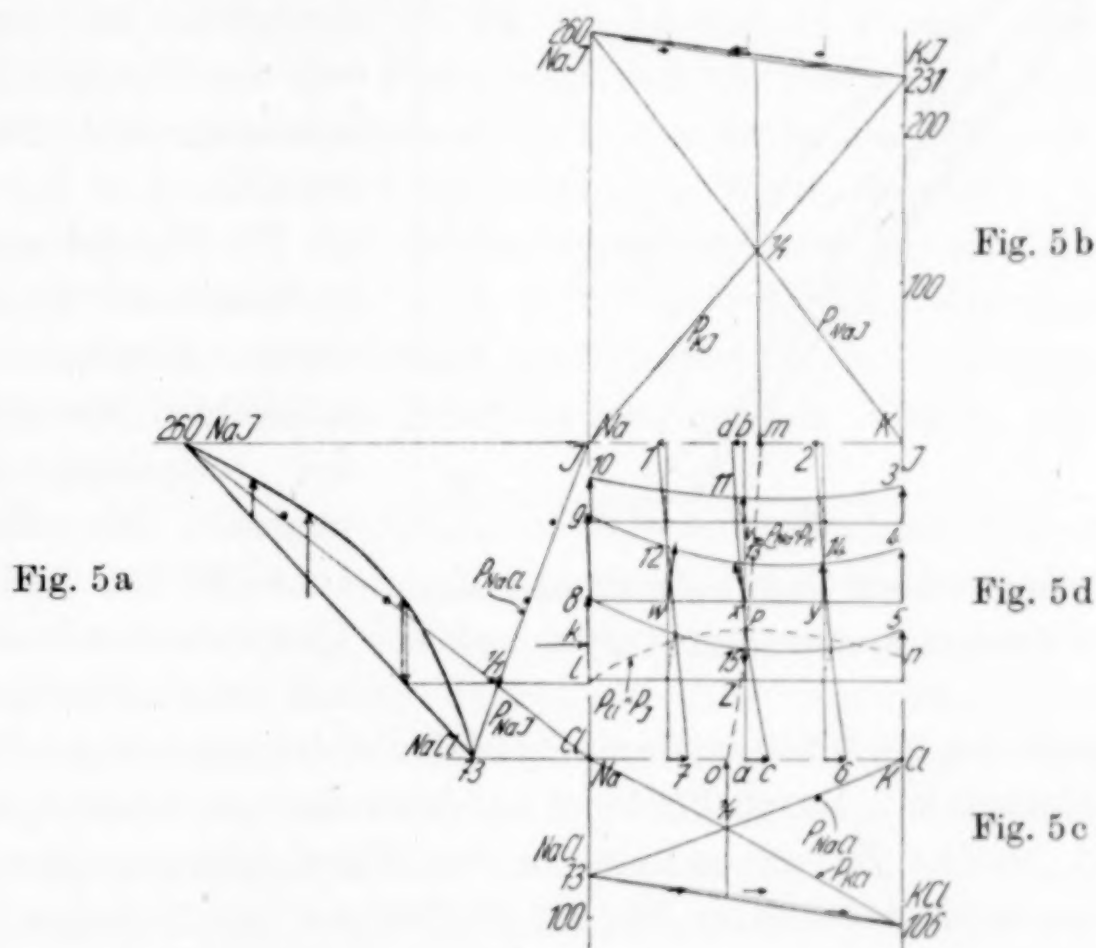


Fig. 5a, 5b, 5c, 5d. Zusammenhang zwischen flüssig und dampfförmig im System (NaK)(ClJ) bei 1180°

untersuchten Beispiele (NaK)(ClJ) soll sie zunächst näher untersucht und gezeigt werden, wie in einfacher Weise das Verhalten für alle Gemische angegeben werden kann, insbesondere auch die Partialdrucke.

Außer den schon zur Konstruktion des Diagrammes für die Gemische aus KCl und KJ benutzten Zahlenwerten enthält die Tabelle 1 auch die übrigen beobachteten Werte der Dampfdrucke der Gemische des reziproken Salzpaars. In den Fig. 5a bis 5c sind in gleicher Weise wie für die Gemische der beiden Kalisalze für die

drei übrigen binären Gemische die Kurven für Flüssigkeit und Dampf konstruiert. Zur Konstruktion verwendet wurden die korrigierten Werte der Tabelle 1, die nur in bezug auf den Druck etwas größere Differenz gegen die Beobachtung aufweisen. Die Figuren wurden so gelegt, daß die Grundlinie eine Seite des Quadrates ist. Alle Flüssigkeitskurven sind auch in diesen Fällen nahezu gerade Linien. Das System der beiden Natriumsalze ähnelt weitgehend den der

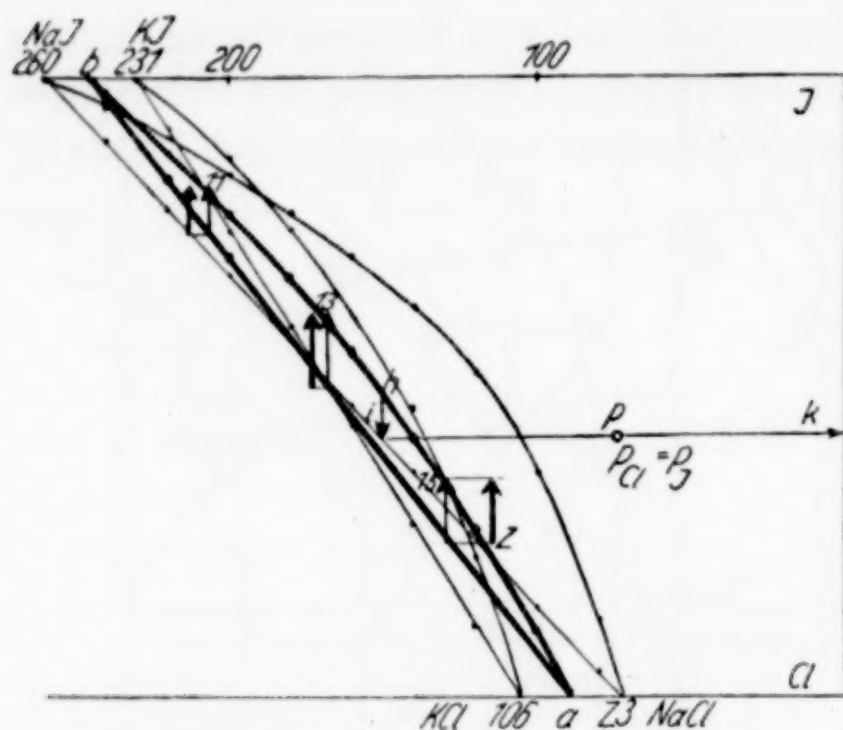


Fig. 6. Dampfdrucke in bezug auf die Zusammensetzung im flüssigen System (NaK)(ClJ) bei 1180°

binären Gemische, bei denen im Dampfe gleich viel der zugehörigen beiden Salze enthalten ist. Durch Pfeile ist auf jeder der vier Kanten weiter vermerkt, welche Dampfgemische zu den Flüssigkeitsgemischen gehören, die ein Molverhältnis 75 : 25, 50 : 50 und 25 : 75 haben. Für die Jodide ist beispielsweise *b* das flüssige Gemisch dem Molverhältnis nach gleicher Zusammensetzung beider Bestandteile, das einen Dampf der Zusammensetzung *d* entsendet. Ebenso ist für die Chloride *a* das flüssige Gemisch, das dem Dampf *c* zugehört. Die Zusammensetzung der übrigen Dämpfe ist mit 1, 2 ... 10 angegeben. Außer den Grenzgemischen wurden für fünf andere flüssige Gemische, die durch die Punkte *v*, *w*, *x*, *y* und *z* im Innern des Quadrates dargestellt sind, die Zusammensetzung und der Dampfdruck der zugehörigen Dämpfe bestimmt. Die flüssigen Gemische enthalten die Salze im Molverhältnis 75 : 25, 50 : 50 und 25 : 75. Die gefundenen Werte sind in Tabelle 1 angegeben. Die flüssigen Gemische und zugehörigen Dämpfe sind in der Fig. 5d durch stark gezeichnete Pfeile dargestellt.

Kalisalze. Bei den Systemen der Chloride und Jodide ist die Zusammensetzung des Dampfes nur wenig von der Flüssigkeit verschieden, aus der er stammt.

Die Fig. 5d umfaßt in bekannter Weise in einem Quadrate alle möglichen Mischungen des reziproken Salzpaares. Die Punkte *l m n* und *o* auf den Quadratseiten beziehen sich auf die flüssigen bi-

Die zu den Flüssigkeiten v , w , x , y und z gehörenden Dämpfe liegen in den Endpunkten der Pfeile. Es ist klar, daß sich eine gleichmäßig fortschreitende Änderung in der Zusammensetzung der Dämpfe ergeben muß für flüssige Gemische, in denen das Molverhältnis der Natrium- zu den Kaliumsalzen oder der Chloride zu den Jodiden dasselbe bleibt, während die anderen Bestandteile sich gleichmäßig vermehren oder verringern. Aus diesem Grunde müssen sich Kurven zeichnen lassen, wie sie die Fig. 5d angibt, welche sich auf die Dämpfe derartiger Flüssigkeitsreihen vom Molverhältnis 75 : 25, 50 : 50 oder 25 : 75 beziehen. Die Schnittpunkte, die sich hierbei ergeben, entsprechen alsdann den Dampfgemischen der zugehörigen Flüssigkeiten. So gehören die Dämpfe 11, 12, 13, 14 und 15 zu den Flüssigkeiten v , w , x , y und z . Die Figur zeigt daß die durch diese Punkte dargestellten Dampfgemische nur wenig von der beobachteten abweichen. Sie sind in der Tabelle 1 als korrigierte Werte vermerkt. Besonders zu beachten ist es, daß die Verbindungskurven für die Dämpfe von links nach rechts 10—3, 9—4, 8—5 eine erhebliche Krümmung nach unten aufweisen. Der Gehalt an Chloriden in den Dämpfen ist also größer, als bei linealer Interpolation aus den Werten der binären Grenzsysteine.

Für die flüssigen Gemische $a b$ mit gleichem Molgehalte an Natrium und Kaliumsalzen ist noch in Fig. 6 der Dampfdruck und die Zusammensetzung des Dampfes zusammen mit den Gemischen der Chloride und Jodide dargestellt. Die Grundfläche ist hierbei parallel $a b$ gezeichnet. Es ergibt sich wiederum eine geradlinige Flüssigkeitskurve, wobei nur geringe Korrekturen, hauptsächlich des Druckes, gemacht wurden, die auch in Tabelle 1 vermerkt sind. Das dampfförmige Gemisch h mit gleichem Molverhältnis von Chlorid und Jodid gehört alsdann z. B. zur Flüssigkeit der Zusammensetzung i bzw. p oder k . Dieses führt zu einem Punkte p in Fig. 5d, der gleichzeitig auf den Flüssigkeitskurven $o m$ und $l n$ mit gleichem Molverhältnis der Halogene und Metalle im Dampf liegt. Er stellt also die Flüssigkeit dar, die einen Dampf entsendet, der gleiche Mole Chlorid und Jodid, sowie Kalium- und Natriumsalze enthält. Die Flüssigkeit p gehört also zu dem Dampfe, der in dem Mittelpunkt des Quadrates liegt, und dem man eine Formel Na—K—Cl—J , also $\text{NaCl} + \text{KJ}$ oder $\text{NaJ} + \text{KCl}$ geben kann.

Es ist jetzt leicht aus den Flüssigkeits- und Gaskurven der Fig. 1a, 5a, b, c und 6 die Flüssigkeits- und die Gasfläche zu konstruieren, die in der räumlichen Darstellung die Zusammengehörig-

keit von flüssig und Dampf angibt. Dieses führt zu den beiden Fig. 7, von denen 7a die Projektion der perspektivisch dargestellten räumlichen Fig. 7b ist. Die Kurven, die der Flüssigkeit angehören, sind so gut wie gerade Linien. Die Gaskurven sind nach unten ge-

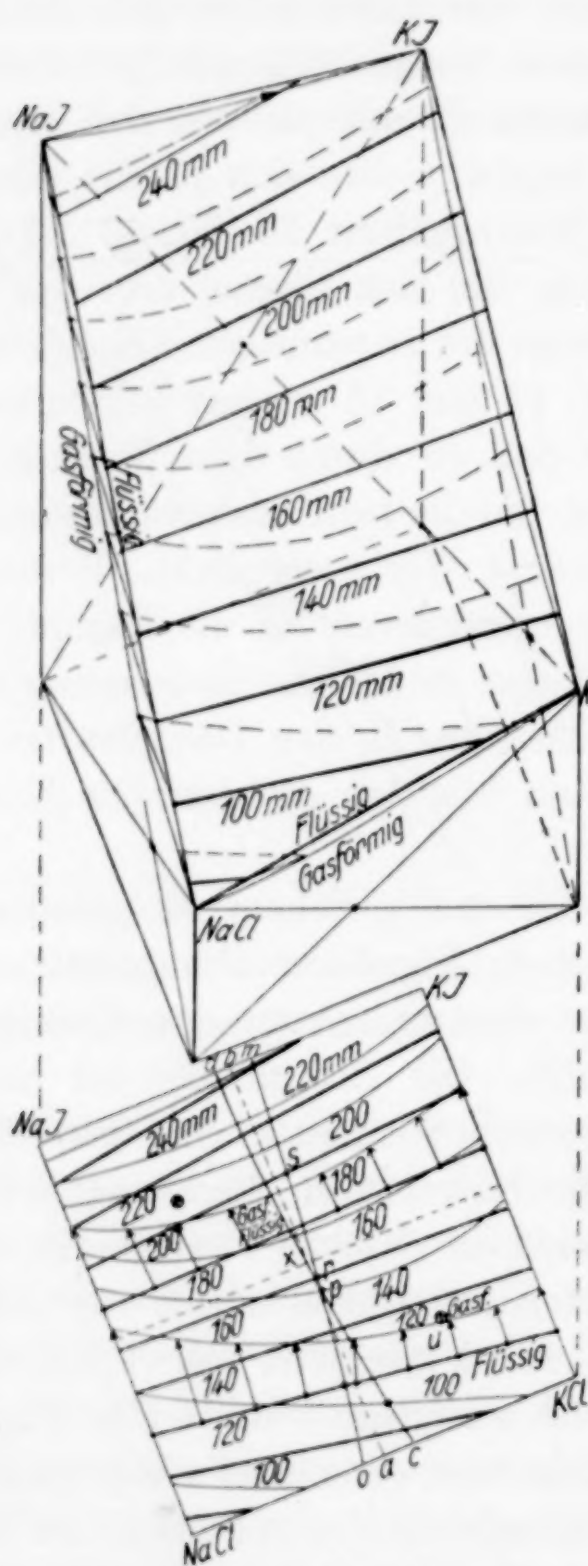


Fig. 7a u. 7b. Gesamtdrucke. Flüssigkeits- und zugehörige Dampffläche im flüssigen System $(\text{NaK})(\text{ClJ})$ bei 1180°

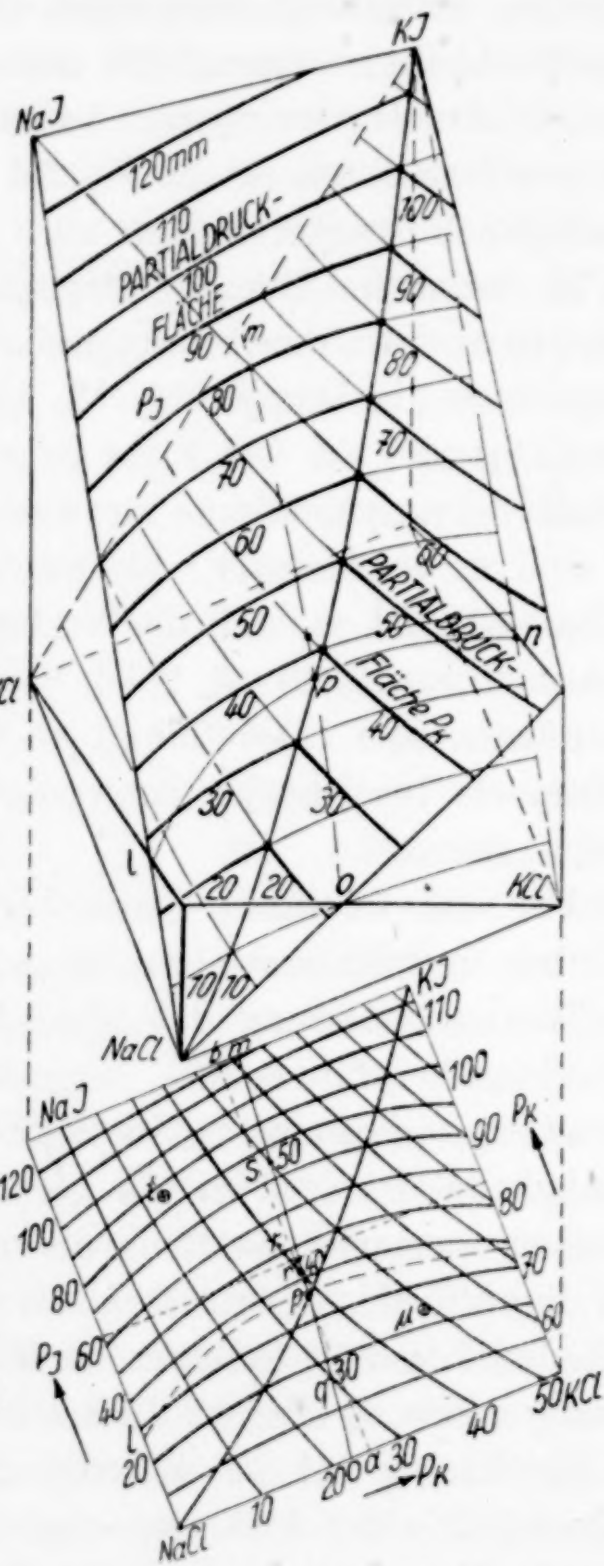


Fig. 8a u. 8b. Partialdrucke (P_J und P_K)

krümmt. Die Dampfdrucke sind von 20 zu 20 mm durch Kurven wiedergegeben. In der Fig. 7a sind noch für 120 mm und für 180 mm durch Pfeile die Flüssigkeiten mit ihren zugehörigen Dampfpunkten verbunden. Das linsenförmige Stück der räumlichen Darstellung der Fig. 7b besteht aus einer ziemlich steil ansteigenden windschiefen

Flüssigkeitsfläche, und darunter liegender, nach unten gekrümmter Dampffläche. In diesem besonderen Falle sind also Flüssigkeits- und Dampffläche sehr einfach. Im allgemeinen Falle ergeben sich zwei übereinanderliegende Flächen, die in den Eckpunkten zusammenhängen, wobei die Flüssigkeitsfläche vollständig über der Dampffläche liegt. Wenn in dem binären System Dampfdruckmaxima oder -minima auftreten, wie dieses die Fig. 3 und 4 anzeigen, so hängen Flüssigkeits- und Dampffläche auch in diesen Punkten auf den Grenzflächen zusammen. Es kann auch der Fall eintreten, daß in den ternären Gemischen Dampfdruckmaxima oder -minima auftreten, wobei in diesem Punkte alsdann die Flüssigkeits- und Dampfflächen ebenfalls zusammenfallen und außerdem eine horizontale Berührungsfläche haben. In allen sonstigen Fällen aber liegen beide Flächen ihrer ganzen Erstreckung nach übereinander. Über die beiden Flächen läßt sich für die verschiedensten Fälle bei sinngemäßer Übertragung der Untersuchung von ROOZEBOOM und VAN DER WAALS über binäre Gemische auf die ternären noch vielerlei aussagen. Es soll an dieser Stelle aber nur der einfachste Fall der Flüssigkeitsfläche weiter unten kurz erwähnt werden.

Die bisherigen Betrachtungen erlauben es auch für jedes flüssige Gemisch die Zusammensetzung von Partialdrucken des zugehörigen Dampfes anzugeben. Bei den binären Gemischen enthalten die Partialdruckangaben naturgemäß die Werte für die verschiedenen vorkommenden Salze. Um zu den Angaben bei den ternären Gemischen des reziproken Salzpaares zu kommen, muß an Stelle der Salze eine neue Rechnungsgröße, nämlich der „Dampfdruck“ ihrer Bestandteile eingeführt werden. Es soll also von dem „Dampfdruck“ des Kaliums, Natriums, Chlors und Jods gesprochen werden, die zusammengenommen den Dampfdruck des zugehörigen flüssigen Gemisches angeben. Die Summe der Dampfdruckgrößen von Kalium und Natrium muß naturgemäß gleich der von Chlor und Jod sein. Es ist selbstverständlich, daß diese Größen reine Rechnungsgrößen sind, in dem die wirklichen Dampfdrucke naturgemäß von Dampfdrucken von Salzen herrühren, wie dieses unten an ein paar Beispielen auseinandergesetzt ist. Es muß betont werden, daß die Berechnung auch in diesem Falle, gerade wie bei den binären Gemischen, unter der Annahme gemacht ist, daß sich die Dampfdrucke einfach additiv aus den Dampfdrucken der vier Salze zusammensetzen. Selbstverständlich lassen sich in bestimmten Fällen auch die Wirkungen angeben, die infolge von Assoziation, Dissoziation, Bildung

von Verbindungen usw. auftreten, wie es bei den binären Systemen erwähnt wurde. Die „Partialdrucke“ von Na, K, Cl und J für die Gemische in den binären Systemen sind jeweilig halb so groß anzunehmen, als der Salze, deren Bestandteile sie sind. Ebenso hat man bei den Gemischen der reziproken Salze die Dampfdrucke derartig zu berechnen, daß für Natrium, Kalium, Chlor und Jod immer die Hälfte von dem Druck der zugehörigen Salze gewählt wird. Hierdurch ist es leicht, eine Darstellung der „Partialdrucke“ der vier Bestandteile K, Na, Cl, J zu bekommen. Für die binären Grenzsysteine kennt man die Werte der Dampfdrucke: sie sind halb so groß wie die Dampfdrucke der beiden Salze. Hierbei ist zu beachten, daß in jedem binären Grenzsysteem drei „Partialdrucke“ vorkommen, es müssen daher auch drei Partialdrucke vorhanden sein. Für das Gemisch der Chloride z. B. die „Partialdrucke“ für K, Na und Cl. Die Partialdruckkurve für Cl ist alsdann derartig, daß ihre Werte halb so groß sind wie die Gesamtdrucke der flüssigen Gemische. Nimmt man zu der Darstellung auf den Begrenzungsflächen des vierseitigen Prismas noch die sich leicht durch eine Kurve darstellenden Werte für $P_{Cl}=P_J$ auf der Kurve $l p n$ und $P_K=P_{Na}$ auf $m p o$ hinzu, so lassen sich in einfacher Weise Partialdruckflächen für alle vier Bestandteile konstruieren. Der Dampf, der der Flüssigkeit p entspricht, liegt in der Darstellung in der Mitte des Quadrates, weil in diesem Falle sowohl $P_{Cl}=P_J$ als auch $P_K=P_{Na}$ ist. Wie Fig. 6 und Tabelle 2 zeigen, ist der Gesamtdruck von p gleich 150 mm, so daß jeder der vier Bestandteile rechnermäßig einen „Partial-

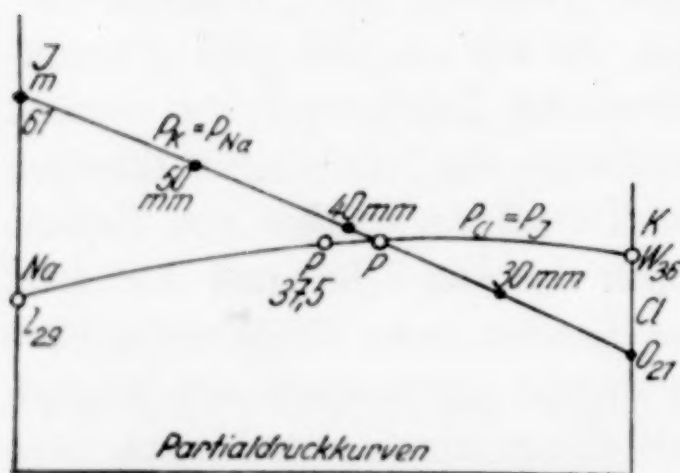


Fig. 9

druck“ von 37,5 mm hat. Auf diese Weise lassen sich leicht die Partialdruckkurven für $m p o$ und $l p n$ konstruieren, wie sie in Fig. 9 dargestellt sind. Diese beiden Kurven sind also die Partialdruckkurven für $P_{Cl}=P_J$ und $P_K=P_{Na}$. Werden sie zur Konstruktion herangezogen, so lassen sich leicht Partialdruckflächen für alle vier Be-

standteile konstruieren. Dabei ist es aber nicht nötig für alle vier Bestandteile die Flächen zu konstruieren, sondern es genügt die Konstruktion zweier solcher zusammen mit der in Fig. 7a angegebenen Fläche des Gesamtdruckes.

In der Fig. 8 sind die beiden Partialdruckflächen für K und J konstruiert worden. Fig. 8b ist die Projektion der räumlichen Fig. 8a. Sie enthält auch die Kurven $m p o$ und $l p n$, die zur Konstruktion benutzt wurden. Gezeichnet sind die Partialdrucke von 10 zu 10 mm. Auf der Kurve $\text{NaCl} - p - \text{KJ}$ als Schnittpunkt der beiden Partialdruckflächen ist $P_J = P_K$, woraus folgt, daß aus diesen Flüssigkeiten auch der Dampfdruck von $P_{\text{Cl}} = P_{\text{Na}}$ sein muß. Durch den allen vier Partialdruckkurven gemeinsamen Punkt p zerlegt sich das untere Quadrat in bezug auf die Zusammensetzung der Flüssigkeiten in vier bzw. acht Teile, die den entsprechenden Gebieten für die Zusammensetzung des Dampfes im Quadrate zugehören, die sich durch Ziehen der Diagonale und Seitenhalbieren ergeben. Den Flüssigkeitsgemischen innerhalb $\text{NaCl } o p l$ entsprechen z. B. die Dämpfe des kleinen Quadrates in der NaCl -Ecke bis zum Quadratmittelpunkt. Mit Hilfe der Partialdruckflächen läßt sich nun für jede beliebige Flüssigkeit die Zusammensetzung des Dampfes angeben, wie dieses in der Tabelle 3 für 6 Gemische geschehen ist. In den Gemischen q , r und s auf der Kurve $o p m$ ist im Dampf gleich viel K- und Na-Salz enthalten. Die drei anderen Gemische entsprechen Flüssigkeiten t , x und u besonders einfacher Zusammensetzung auf der Diagonale des Quadrates $\text{NaJ}-\text{KCl}$, wie es die Tabelle 3 und Fig. 8a angeben. Aus drei Werten, die aus der Figur durch Interpolation genau abgelesen werden können, ergibt sich der Wert aller vier „Partialdrucke“, die insgesamt gleich dem Gesamt-

Tabelle 3

	Mol.- $\%$ Flüssig- keit		mm „Partialdrucke“				mm Ges.-Druck Kontrolle	Mol.- $\%$ Dampf		Partialdrucke der Salze			
	K	J	P_K	P_{Na}	P_J	P_{Cl}		K	J	NaCl	KCl	NaJ	KJ
			abgelesen			ber.							
q	47	20	30	30	17	43	120	50	28,3	26 60	60 26	34 —	— 34
r	50	46	40	40	43	37	160	50	46,3	74 80	80 74	9 —	— 6
s	53	73	50	50	75	25	200	50	75	50 100	100 50	50 —	— 50
t	25	75	abgel. 24	ber. 80	abgel. 86	ber. 18	abgel. 208	23,1	82,7	— 36	36 —	160 124	12 48
n	75	25	50	16	23	43	132	75,8	34,9	32 —	54 86	— 32	46 14
x	50	50	41	42	48	35	166	49,4	57,8	70 —	— 70	14 12	82 84

druck sind. Diese Partialdruckwerte sind Rechnungsgrößen, aus denen sich die Drucke, bezogen auf Salze, berechnen lassen. Die Verteilung kann in diesem Falle verschieden gewählt werden, es kann z. B. q dargestellt werden als Gemisch aus KCl, NaJ und NaCl oder auch NaCl, KJ und KCl. Die Tabelle 3 enthält die aus der Figur und durch die Berechnung gefundenen Werte, angegeben nach Salzen und Zusammensetzung des Dampfes in Molprozent K und J. Die Werte von Na und Cl ergeben sich aus $K + Na = 100$ und $J + Cl = 100$. Diese Beispiele zeigen, wie man für jede beliebige Flüssigkeit sowohl den Gesamtdampfdruck als auch die Partialdrucke und die Zusammensetzung des Dampfes finden kann.

Theoretisches. Die vorstehenden Untersuchungen über die Dampfdrucke der Gemische geschmolzener reziproker Salzpaare sind absichtlich an das einzige bis jetzt untersuchte System als Beispiel angeknüpft worden. Die Untersuchung kann natürlich auch ganz allgemein rein theoretisch unter Übertragung der Darstellungsart von ROOZEBOOM auf die quadratische prismatische Darstellung durchgeführt werden. Hierbei könnte auch auf die Verschiedenheit von Flüssigkeits- und Dampfflächen für alle möglichen Fälle eingegangen werden. An dieser Stelle soll nur noch mit ein paar Worten der einfachste Fall berücksichtigt werden, bei dem in den binären Systemen die Flüssigkeitskurven mathematisch gerade Linien sind. Bis zu einem gewissen Grade gehört das untersuchte Salzsystem (NaK)(JCl) hierzu. In diesem Falle läßt sich die Flüssigkeitsfläche für die Gesamtdrucke der Gemische bei geradlinigem Verlauf der Grenzkurven in dem binären System leicht berechnen. Es handelt sich hier um eine windschiefe Fläche, die durch vier gegebene Punkte geht, und dadurch entsteht, daß gegenüberliegende Punkte windschiefer Geraden miteinander verbunden werden. Diese Konstruktion führt, wie bekannt ist, zu einem hyperbolischen Paraboloid, das in diesem speziellen Falle eine sehr flache Form hat. Sind x und y die beiden Variablen, welche die Zusammensetzung der Gemische angeben und welche von dem oberen rechten Eckpunkt des Quadrates nach rechts (x) und unten (y) gerechnet sind, und ist P der Gesamtdruck der Ordinaten der windschiefen Fläche, so ergibt sich folgendes. Für einen bestimmten Wert von x enthält die Fläche eine Gerade ab mit den Dampfdruckwerten P_a und P_b , dessen Punkte von y abhängig sind. Unter Berücksichtigung der Werte in den Eckpunkten des Quadrates hat man die Gleichungen

$$P_a = P_2 + x P_1 - x P_2$$

$$P_b = p_3 + x p_4 - x p_3,$$

da nun für den bestimmten Wert von x

$$P = P_b + y P_a - y P_b$$

ist, so ergibt sich als Gleichung der windschiefen Fläche:

$$P = P_3 + x (P_4 - P_3) + y (P_2 - P_3) + x y (P_1 - P_2 + P_3 - P_4)$$

oder

$$P = (1 - y) [P_3 + x (P_4 - P_3)] + y [P_2 + x (P_1 - P_2)].$$

Diese Gleichung muß natürlich zu den Grenzwerten der Drucke führen, wenn y und x zu Null und Eins werden, was auch der Fall ist. Für den Mittelpunkt, also die Werte $x = y = 0,5$, ergibt sich $P = 0,25 (P_1 + P_2 + P_3 + P_4)$. Diese Flüssigkeitsfläche, die sich aus den Dampfdrucken mathematisch errechnet, ist für das oben erörterte System nahezu gleich der gefundenen Fläche. Die berechneten Werte nach der obigen Formel stimmen, wie ein Vergleich der Tabelle 2 zeigt, mit den gefundenen weitgehend überein.

Für den Idealfall ließe sich auch eine Gleichung der Dampf- fläche ableiten. Man müßte in dem Fall ausgehen von den Partialdruckflächen, die sich berechnen lassen, wenn im Grenzfall die Partialdrucke durch gerade Linien dargestellt sind. Es ergibt ein Hyperboloid. An dieser Stelle soll aber nur der Zusammenhang zeichnerisch an dem Verhalten für die Gemische mit $x = 0,5$ als Beispiel untersucht werden. Die beiden Fig. 10 und 11 geben darüber Aufschluß. Fig. 10 gibt die Darstellung der Gesamtdruckfläche und zweier Partialdruckflächen für Salze mit veränderlichem Gehalt an den Säurebestandteilen. Fig. 10 ist ein Mittelschnitt des durch Fig. 9 dargestellten Körpers. Der Gesamtdruck ist in diesem Falle, wie die Figuren zeigen, durch die Gerade cd und die Partialdrucke durch ed und fc ausgedrückt. Als binäres System aufgefaßt, läßt sich aus den beiden Partialdruckkurven leicht die Flüssigkeitskurve konstruieren. Die Figur zeigt z. B., wie der Punkt g der Flüssigkeitskurve, für den die beiden Bestandteile im Dampf in gleicher Menge enthalten sind, mit dem Schnittpunkt i der Partialdruckkurve zusammen hängt. In ähnlicher Weise ließe sich für jedes beliebige x andere Kurven der idealen Flüssigkeitsfläche finden. Es ist natürlich zu beachten, daß im Dampfe auch eine Veränderung des Wertes für x auftritt, was aber in dieser Projektion nicht zum Ausdruck

kommt. Der Dampf g ist nur in bezug auf S und S' zu der Flüssigkeit i zugehörig.

Für das System $(\text{NaK})(\text{ClJ})$ ist die beobachtete Dampfkurve ckd , welche der Kurve ahb in Fig. 6 entspricht, ganz anders, als in dem theoretischen idealen Falle mit der Kurve cgd , obwohl auch hier die Kurve des Gesamtdruckes ab praktisch vollständig geradlinig ist. Dieses ist sehr beachtenswert. Die Partialdruckkurven können in dem Falle keineswegs gerade Linien sein. Die Fig. 11 zeigt in der Konstruktion des Flüssigkeitspunktes l , der einem Dampfe k gleichen Mischungsverhältnisse $S S'$ zugehört, daß

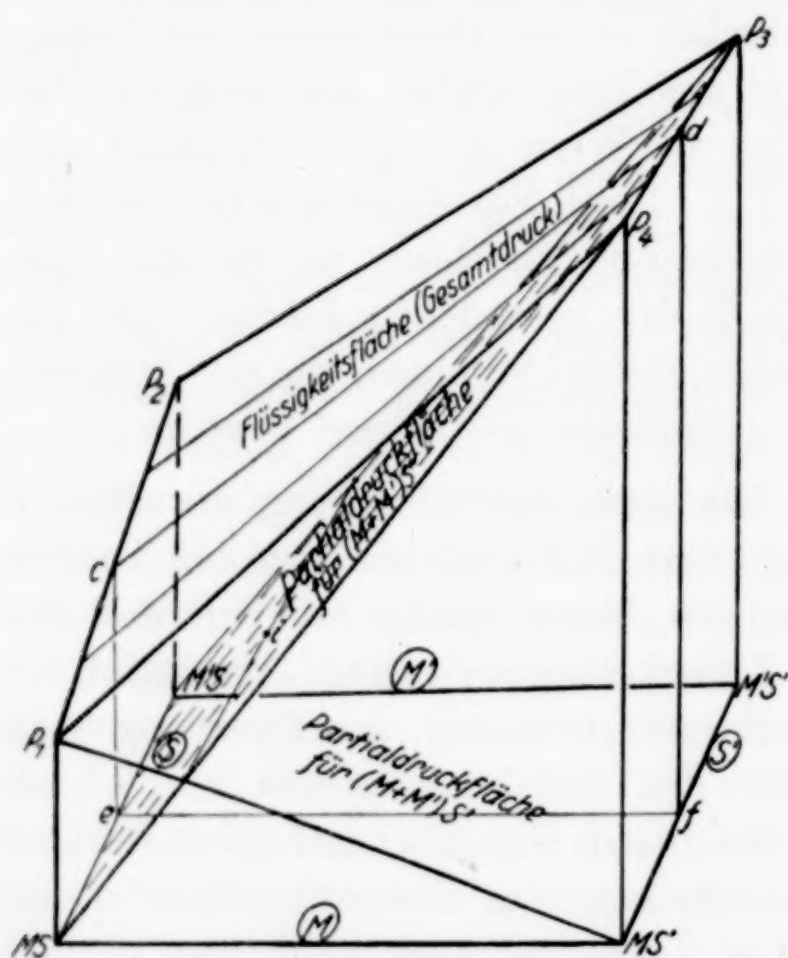


Fig. 10

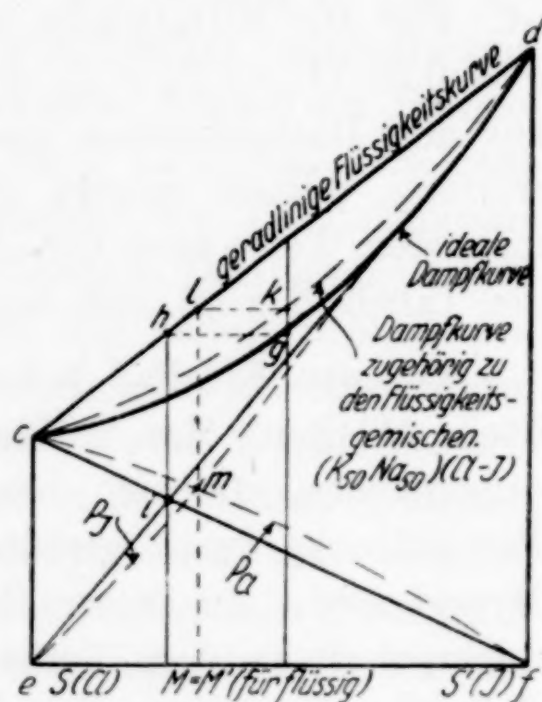


Fig. 11. Mittelschnitt mit geradliniger Flüssigkeitskurve. Bei den zugehörigen Dampfcurven ist nicht $M = M_1$.

die Partialdruckkurven durch den Punkt m in Halbierungspunkten der Senkrechten aus l gehen müssen. Damit sich die gerade Linie des Gesamtdruckes durch Addition der Partialdrucke auch wirklich als eine gerade Linie ergibt, muß der Partialdruck fmc der chlorhaltigen Salze größer sein, als er im idealen Falle wäre. Bis jetzt hat man wohl stets angenommen, daß eine geradlinige Flüssigkeitskurve des Gesamtdruckes zweier Flüssigkeiten immer eine lineare Zunahme der Partialdrucke voraussetzt. Es ist möglich, daß auch bei einfachen binären Flüssigkeiten geradlinige Gesamtdruckkurven beobachtet werden, obwohl die Partialdrucke nicht ein-

fach linear zunehmen. Die Form der Flüssigkeitskurve ist hierfür maßgebend. Außer dem, daß die Flüssigkeitskurve über der idealen liegt, läßt sich auch der Fall denken, daß eine beobachtete Flüssigkeitsfläche unter der Idealfäche liegt. In diesem Falle ist der Partialdruck S größer und S' kleiner als im Idealfalle.

Diese Betrachtungen ließen sich natürlich noch viel weiter ausspinnen, da aber bis jetzt wenig Beobachtungen der Dampfdrucke geschmolzener Salze und Salzgemische vorliegen, soll vorläufig darauf verzichtet werden.

Zusammenfassung

Es wurde eine kurze Darstellung der verschiedenen Fälle beim Verdampfen binärer Gemische bei konstanter Temperatur nach ROOZEBOOM gegeben und auf die Gemische geschmolzener reziproker Salzpaare übertragen. Dieses führt zu einer räumlichen Darstellung in einem quadratischen Zylinder mit dem Dampfdruck als Ordinate. Es ergibt sich eine Flüssigkeitsfläche mit darunterliegender Dampf- fläche. Außerdem lassen sich „Partialdruckflächen“ für die Salzbestandteile konstruieren. An dem von GREINER und JELLINEK untersuchten Beispiel (NaK)(ClJ) wird gezeigt, daß sich aus ihren Beobachtungen ein zusammenfassendes Modell konstruieren läßt.

Heidelberg.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1933.

Die Bildung des Siliciumcarbids

Von KURT ARNDT und EWALD HAUSMANN

Mit einer Figur im Text

Während MÜHLHÄUSER¹⁾, der ACHESON's Karborundumfabrikation wissenschaftlich durcharbeitete, die Temperatur, bei welcher Siliciumcarbid entsteht, zu etwa 3000° annahm, haben spätere Messungen²⁾ an kleinen und großen Öfen ergeben, daß sich das Siliciumcarbid aus Quarz und Kohle bei im Mittel 1830° bildet und oberhalb 2200° zerfällt. Bei etwa 1600° soll eine nicht kristallinische sauerstoffhaltige Masse, „Siloxikon“, entstehen. In der Praxis wird die Beschickung des Karborundumofens innerhalb 48 Stunden bis auf rund 2000° erhitzt.

In der vorliegenden Arbeit ist die Bildung von Siliciumcarbid mit besonderer Rücksicht auf die Art der Rohstoffe untersucht worden. Unsere Rohstoffe waren Quarzsand und Anthrazit oder Holzkohle oder Petrolkoks.

Den Quarzsand erhielten wir in zwei verschiedenen Korngrößen von der Staatl. Porzellanmanufaktur Berlin³⁾; die mittlere Korngröße des fein gemahlenen Sandes betrug 2 μ , die des sogen. „ungemahlenen“ Sandes, wie er zur Porzellanherstellung verwendet wird, 250 μ . Der grobe Sand enthielt 98,8% Kieselsäure; die Verunreinigungen bestanden aus Kalk und Eisenoxyd.

Der Anthrazit stammte aus Wales; die Holzkohle hatten wir als Buchenholzkohle gekauft; an Petrolkoks standen uns zwei Sorten amerikanischen Petrolkokses zur Verfügung. Der Anthrazit hinterließ nach dem Glühen 4,0, die Holzkohle 1,3, die beiden Petrolkokssorten 0,8 und 0,4% Asche.

In der Technik werden bei der Herstellung von Siliciumcarbid

¹⁾ O. MÜHLHÄUSER, Z. anorg. Chem. **5** (1894), 113.

²⁾ S. A. TUCKER u. A. LAMPEN, Journ. Am. chem. Soc. **23** (1906), 353; H. W. GILLET, Journ. of physical Chem. **15** (1911), 213; L. E. SAUNDERS, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **21** (1912), 425; R. R. RIDGWAY, Trans. Amer. elektrochem. Soc. **61** (1932), 217; vgl. auch O. RUFF u. M. KONSCHAK, Z. Elektrochem. **32** (1926), 515.

³⁾ Durch die Freundlichkeit des Herrn Dr.-Ing. MÜLLER.

zum Quarz-Kohlegemisch Sägemehl und Kochsalz hinzugesetzt. Dies haben wir bei einigen Versuchen auch getan. In anderen Versuchen ersetzten wir das Sägemehl durch Holzkohle, die wegen ihrer porösen Beschaffenheit die Beschickung auch auflockert. Auf den Kochsalzzusatz verzichteten wir zumeist.

Die gut gemischten Rohstoffe erhitzen wir in einem kleinen elektrischen Widerstandsofen, der bereits von ARNDT und POLLACK bei ihren Versuchen über Graphitierung verwandt worden war.¹⁾ Als Heizkern wurde zwischen die dicken Graphitelektroden entweder ein Kohlestab oder ein Kohlerohr²⁾ gespannt. Das Anheizen des Ofens dauerte durchschnittlich 25 Minuten, der eigentliche Versuch meist 1 Stunde.

A. Versuche mit Kohlestab als Heizkern

Als Heizkern benutzten wir einen Stab aus Elektrodenkohle von 10 mm Durchmesser und 15 cm Länge. Auf diesen schoben wir zwei durchlochte, mit 3 Nasen versehene Pappscheiben. Der Durchmesser der Scheiben betrug wie bei den Elektroden 5 cm, ihre Entfernung voneinander 13 cm. Um die Scheiben legten wir einen Pappmantel. Indem wir die Nasen der Scheiben durch Einschnitte des Mantels steckten und umbogen, erhielten wir eine feste Hülle, in die wir durch eine obere Öffnung die Beschickung um den Heizstab einfüllten.

Bei den ersten Versuchen benutzten wir Petrolkoks. Um 143 g Quarz von 98,8% SiO_2 -Gehalt in Siliciumcarbid überzuführen, sind gemäß der Umsetzung



von dem Petrolkoks 186 g notwendig. Da aber Kohle durch Abbrand verloren geht, gaben wir 100 g Petrolkoks zu, d. h. einen Überschuß von 16%. Der Quarz war ganz fein gemahlen. Seine Korngröße betrug $2\ \mu$, die des Petrolkoks dagegen 1,5–20 μ . Zu dem Quarz-Kohlegemisch setzten wir dann noch 16 g Sägemehl und 2,5 g Kochsalz hinzu.

Die kalte Beschickung bot dem Strom zunächst größeren Widerstand. Während des Anheizens steigerten wir die Ofenspannung auf 2,1 kW. Diese kW-Zahl konnten wir eine Stunde lang einhalten; dann sank die Stromstärke schnell ab, während die Spannung anstieg.

¹⁾ Der Ofen ist abgebildet und beschrieben Z. anorg. u. allg. Chem. 201 (1931), 83.

²⁾ Von den Siemens-Planawerken geschenkt, wofür wir Herrn Dr. HÖHNE bestens danken.

Der Heizstab war nach den Versuchen stark angegriffen und in der Mitte fast ganz abgeschnürt. An ihm saßen glänzende, schwarzgrüne Kristallblättchen. Nach außen hin folgten Kristalldrüsen, die aus winzigen schwarzgrünen Blättchen zusammengesetzt waren. Ihre Größe betrug im Durchschnitt $5\ \mu$. Die Kristallschicht wiederum war von einer Kruste unveränderter, zusammengebackener Mischung umgeben. Auf der Innenseite der verkohlten Papptrommel hatte sich Kochsalz¹⁾ niedergeschlagen. An einigen Stellen der Außenfläche der verkohlten Pappe fanden wir nach fast allen Versuchen etwas Kieselsäure. Diese überzog in weißen Flittern schimmelartig den umliegenden Petrolkoks, mit welchem der Ofenraum angefüllt war.

Da der feine Quarz leicht wegdampft und sich damit zum Teil der Einwirkung der Kohle entzieht, nahmen wir für die weiteren Versuche gröberen Quarz von der Korngröße $250\ \mu$. Damit erhielten wir tatsächlich größere Kristallblättchen von hellgraugrüner Farbe; ihre Durchschnittsgröße betrug $60\ \mu$. Der Kohlestab war wieder in der Mitte ganz dünn geworden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über diesen und die folgenden Versuche 2—8.

Tabelle 1

(P = Petrolkoks, A = Anthrazit, H = Holzkohle)

Nr.	Quarz $250\ \mu$ g	Kohle			Überschuß an Kohle in %	Sägemehl in g	Kochsalz in g	kW	Dauer
		Art	g	Korngr.in μ					
2	143	P	100	< 20	16	16	2,5	2,0	1 Stde.
3	143	A	100	400—600	16	16	2,5	1,9	1 „
4	143	A	100	400—600	16	16	2,5	1,9	2 Stdn.
5	143	H	100	< 15	16	16	2,5	2,0	50 Min.
6	125	H	98	400—600	30	—	—	1,9	100 „
7	82	A	28	400—600	12	—	—	1,9	1 Stde.
		H	28	400—600					
		A	60	400—600					
8	100	H	20	400—600	30	—	—	2,0	1 „
		A	60	400—600					

Nachdem wir die geeignetere Korngröße des Quarzes gefunden hatten, ersetzten wir den porösen Petrolkoks durch den derben Anthrazit (Versuch 3 und 4), und zwar gleich von der Korngröße

¹⁾ Nach MÜHLHÄUSER (l. c.) soll das Kochsalz beim Erkalten der Reaktionsmasse die äußere unveränderte Beschickung zusammenbacken und die Abtrennung vom kristallinen Siliciumcarbid erleichtern. Daneben soll das Abbrennen der Kohle an der Oberfläche erschwert werden. Man kann auch annehmen, daß die dünne Kochsalzkruste den Austritt des durch Reduktion des Quarzes entstandenen Siliciumdampfes aus der Beschickung verhindert, außerdem noch das gebildete Siliciumcarbid vor Oxydation schützt.

400—600 μ . Der Überschuß an Kohle betrug wieder 16 $\frac{0}{0}$; zugesetzt wurden 16 g Sägemehl und 2,5 g Kochsalz. Die Versuche 3 und 4 unterscheiden sich nur in der Versuchsdauer. Wir fanden, daß bei längerem Erhitzen der Beschickung keine größeren Kristalle entstanden, sondern sich nur mehr von dem Quarz-Kohlegemisch umsetzte. Das erhaltene Siliciumcarbid war von graugrüner Farbe und bildete sehr feste Kristallmassen. Die kleinen Kristalle von der Größe 45—60 μ hatten eine knollige Form, ähnlich wie die Anthrazitteilchen. Verhältnismäßig große Kristalle saßen in Form von Blättchen und Tafeln¹⁾ am Heizstab. Dieser war bei Versuch 3 fast gar nicht angegriffen worden, bei dem längeren Versuch 4 aber wieder an einer Stelle abgeschnürt.

Um die Holzkohle als Rohstoff zu erproben, führten wir die Versuche 5 und 6 aus. Bei Versuch 5 fügten wir wie früher Sägemehl und Kochsalz hinzu, während wir bei Versuch 6 das Sägemehl durch die gleiche Gewichtsmenge Holzkohle ersetzten und das Kochsalz fortließen. Beide Versuche ergaben lockere Kristallmassen von graugrünem Siliciumcarbid. Mit den gröberen Holzkohleteilchen erhielten wir Kristalltäfelchen von der Größe 60—90 μ . Bei Verwendung der fein gepulverten Holzkohle waren sie nur 15 μ groß; außerdem war in diesem Falle der Kohlestab mehr angegriffen.

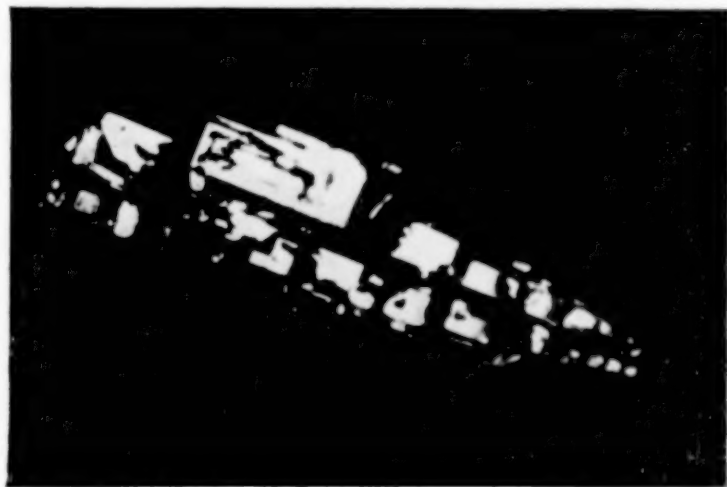


Fig. 1. Kristallspieß

Auch mit Gemischen von Anthrazit, Holzkohle und Quarz (Versuch 7 und 8) haben wir gearbeitet. Wir erhielten neben kleineren Kristallen auch größere Tafeln. Vom Heizstab wuchsen nach allen Richtungen hin Kristallspieße, die sich wie eine Stufenpyramide aus einzelnen sich übereinanderschiebenden Tafeln aufbauten (Fig. 1, V = 58).²⁾

¹⁾ Eine Tafel z. B. war 220 μ lang und 145 μ breit.

²⁾ Diese Aufnahme wurde bei Dunkelfeldbeleuchtung mit Ultropak gemacht. Auch die unmittelbare Beobachtung wird durch die Dunkelfeldbeleuchtung wesentlich erleichtert; die kleinsten Kristalle sind dann überhaupt erst zu erkennen.

B. Versuche mit Kohlerohr als Heizkern

Für Temperaturmessungen waren die Versuche mit Heizstab ungeeignet, weil die Temperatur der Beschickung an verschiedenen Stellen verschieden ist. An der Mitte des Heizstabes ist sie am höchsten; nach den Enden des Stabes und nach außen hin nimmt sie zu stark ab, weil die großen Rundelektroden und der die Beschickung umgebende Petrolkoks viel Wärme abführen. Deshalb benutzten wir jetzt als Heizkern ein Kohlerohr von 10 mm Innen-, 15 mm Außendurchmesser und 12 cm Länge. Das Kohlerohr zeigte nach den Enden hin einen Temperaturabfall von 200—230°. Bei einem Versuch betrug z. B. 55 Minuten nach Stromschluß die Temperatur der Heizrohrmitte 2010°, an den Enden nur 1780° und 1800°. Als Temperatur der in der Mitte des Heizrohres liegenden Beschickung nahmen wir die der Außenwand des Rohres an. Zur Temperaturmessung setzten wir senkrecht auf die Mitte des eingespannten Rohres ein gleiches Kohlerohr, das am anderen Ende durch den Kastenrand gestützt wurde. Durch dieses Rohr visierten wir das Heizrohr mit einem Wannerpyrometer an. Erschwert wurden die Messungen durch das Auftreten von Kieselsäuredämpfen im Meßrohr, welche einen Teil der Strahlung verschluckten und die Temperatur um 50—100° zu niedrig erscheinen ließen. Bliesen wir aber die Dämpfe vor der Messung mit Hilfe eines hineingesteckten Porzellanrohres vorsichtig heraus, so konnten wir die Temperatur an der Außenwand der Heizrohrmitte gut messen.

Den größten Teil des Rohres füllten wir mit der Beschickung, die Enden mit Kohle an, um die Rundelektroden vor dem Angriff durch die Kieselsäure zu schützen. Damit das Kohlenoxyd leicht entweichen konnte, kerbten wir die Rohrenden ein. Zur Beschickung des Heizrohres nahmen wir bei allen Versuchen Quarz von der Korngröße 250 μ und Kohle von der Korngröße 400—600 μ . Die ersten vier Versuche sind in der Tabelle 2 wiedergegeben.

Tabelle 2

Nr.	Quarz in g	Kohle		Überschuß	kW	Temperatur in ° C	Dauer
		Art	in g				
9	5	A	4	36% Kohle	1,32	1600—1615	10 Min.
		H	1				
10	5	H	1	36% „	1,48	—	10 „
11	5	H	1	36% „	1,26	1600—1615	40 „
12	7	A	2,8	50% Quarz	1,40	1600	15 „
		H	0,7				

Die Ergebnisse wurden photographisch festgehalten. Oft saß die verdampfte Kieselsäure am Rohrende wie ein dünner Wattebausch. Auf diesen folgte dann nach innen ein Pfropfen aus ungarer Masse. Weiter zur Rohrmitte hin war die Kieselsäure schon angeschmolzen. Die vorher durchsichtigen Quarzkörnchen waren trübe geworden. In der Umgebung der Rohrmitte war die Reaktionsmasse schwach grün gefärbt. Darin waren kurze, abgerundete Teilchen zu erkennen, die mit etwa der gleichen Anzahl langgestreckter kantiger Teilchen gemengt waren. Die Formen der verwendeten Teilchen von Anthrazit und Holzkohle waren anscheinend unverändert geblieben. Auf der graugrünen Masse saßen kleine Kriställchen. Unter dem Mikroskop sah man außerdem ein Spinngewebe von feinen Nadeln.

Bei Versuch 12 erhitzten wir die Beschickung nur bis 1600° . Wir erhielten wieder eine graugrün gefärbte Masse, die mit kurzen Kriställchen besetzt war und nicht das Spinngewebe von Kristallnadeln zeigte. 1 g der Masse nahmen wir zur Analyse.¹⁾ Nach dem Glühen betrug der Gewichtsverlust $14,9\%$, nach dem Abrauchen mit Flußsäure weitere $8,9\%$. Der Rest von $76,2\%$ hatte die Zusammensetzung

$64,2\%$ Si, $27,8\%$ C, $4,3\%$ ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), $0,5\%$ CaO,

bestand also in der Hauptsache aus Siliciumcarbid.²⁾

Bei den nächsten Versuchen steigerten wir die Temperatur. Die Beschickung wog 7,5 g; ihr Mischungsverhältnis Quarz zu Anthrazit zu Holzkohle war 5 : 4 : 1. Mit zunehmender Temperatur waren die Kristalle größer geworden; bei 1670° und 1690° war die grüne Masse mit Kristallnadeln, bei 1950° und 2000° mit vielen grünen Tafeln bedeckt. Um zu prüfen, ob bei längerem Erhitzen unter sonst gleichen Bedingungen die Kristalle wachsen, haben wir die Beschickung 5 Stunden erhitzt. Die Kristalle waren aber nicht größer als bei früheren Versuchen.

Nun setzten wir abwechselnd Holzkohle, Anthrazit oder Petrolkoks (Tabelle 3) zu. Wir erhielten kleine, aus grünen dicken oder dünnen Tafeln bestehende Kristallklumpen, daneben aber viele schwarze Teilchen, in denen wir unter der Stereolupe die verwendeten Kohleteilchen wiedererkannten. Sie hatten jedoch ihren Glanz verloren und sahen stumpf aus. Die meisten von ihnen waren teil-

¹⁾ Die Analysen wurden nach „Ausgewählte Methoden für Schiedsanalysen und kontradiktorisches Arbeiten“ (Berlin 1931) ausgeführt.

²⁾ Nach der Formel SiC würden $64,2\%$ Si $27,5\%$ C entsprechen.

Tabelle 3

Nr.	Quarz in g	Kohle		kW	Temperatur in ° C	Dauer
		Art	in g			
18	2	<i>H</i>	2	2,36	2000	1 Stde.
19	3	<i>H</i>	1,8	2,21	2000	1 „
20	7	<i>A</i>	4,2	2,10	2000	1 „
21	6	<i>P₁₁</i>	3,6	2,14	2000	1 „

weise mit Kristalltafeln bedeckt. In den schwarzen Teilchen, die wir bei Versuch 19 erhielten, waren die Formen der verwendeten Holzkohleteilchen wieder zu erkennen; wir suchten uns unter der Lupe 0,25 g davon zur Analyse heraus. Die Teilchen haben wir dann im Stahlmörser zerstoßen und im Platintiegel vor dem Gebläse geglüht. Der Gewichtsverlust betrug 56,5%. Durch das Glühen war das schwarze Pulver grün geworden. Seine Analyse ergab jetzt

64,7% Si, 30,4% C, 3,5% ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$), 1,16% CaO.

Einige der schwarzen, langgestreckten, kantigen Teilchen glühten wir unzerstoßen vor dem Gebläse; sie wurden fast farblos. Bei 132facher Vergrößerung sah man dunkle Punkte; dies waren Löcher; das weiße Gerippe bestand aus winzigen Kristallen von der Größe 2 bis 3 μ . Die Vermutung liegt nahe, daß das Siliciumcarbid an die Stelle der Kohle getreten ist, und daß die dunklen Punkte die Poren der Holzkohle darstellen. Die Anthrazitversuche (Versuch 20) ergaben auch hier knollige Teilchen mit teils scharfen, teils runden Kanten. Beim Petrolkoks waren die Teilchen gestreckter und zerrissener; dem glich auch das auf dem Petrolkoks gewachsene Siliciumcarbid.

Obwohl die Beschickungen der Versuche 19—21 keinen Kohleüberschuß enthielten, war doch die Kohle nicht vollständig in Siliciumcarbid übergeführt worden. Da wir mit einem Kohlerohr arbeiteten, und dieses ebenfalls von der Kieselsäure angegriffen wurde, so bot sich in Wirklichkeit der Kieselsäure ein großer Überschuß an Kohle. Um dies zu vermeiden, nahmen wir bei weiteren Versuchen einen großen Überschuß von 33 und 50% Quarz. Damit erhielten wir tatsächlich sehr viel mehr Siliciumcarbidkristalle und nur wenige schwarze Teilchen. Bei einem letzten Versuch mit 50% Quarzüberschuß erhitzen wir die Beschickung auf 2200—2250°. An den Enden des Kohlerohres fanden wir nun lockeres hellgrünes Siliciumcarbid; die nach den Enden hin verdampfte Kieselsäure hatte sich nämlich mit den Holzkohlepfropfen, die wir in diesem Falle je 2 cm lang

gemacht hatten, zu Siliciumcarbid umgesetzt. Nach der Mitte hin war das Rohr mit dichten Kristallklümpchen gefüllt. In der Rohrmitte selbst saßen gut ausgebildete schwarze Kristallblättchen, welche zwar die Gestalt von Siliciumcarbidkristallen zeigten, aber weich waren und sich fettig anfühlten; es war Graphit. Bei 2200—2250° hatte sich also Siliciumcarbid zersetzt und Graphittäfelchen zurückgelassen, welche die Gestalt der Siliciumcarbidkristalle beibehielten.

C. Zusammenfassung

Allgemein ist zu sagen, daß beim Arbeiten mit Kohlerohr ein bedeutender Überschuß an Quarz angebracht war, weil auch das Rohr sich mit der Kieselsäure umsetzte. Ein verschiedenes Verhalten der Rohstoffe Anthrazit, Holzkohle und Petrolkoks konnte nicht festgestellt werden. Wo nicht genügend Kieselsäure vorhanden war, wurden die Kohleteilchen unter Beibehaltung ihrer Form nur teilweise in Siliciumcarbid übergeführt. Diese veränderten Teilchen hatten ihren Glanz verloren. Am praktischsten war es, mit Anthrazit zu arbeiten, da dann die Beschickung des Heizrohres schwerer und damit auch die erhaltene Menge von Siliciumcarbid am größten war. Die Temperaturmessungen ergaben, daß die Reduktion der Kieselsäure durch die Kohle bei 1600° beginnt. Es entsteht eine grüngraue Masse, die mit kleinen Kriställchen und Spinnweben von noch winzigeren, nur unter dem Mikroskop bei geeigneter Beleuchtung deutlich erkennbaren Kristallnadelchen bedeckt ist. Nach dem Glühen vor dem Gebläse und Abrauchen mit Flußsäure, wodurch die nicht umgesetzten Rohstoffe entfernt werden, bleibt als Hauptbestandteil das Siliciumcarbid zurück. Mit steigender Temperatur wachsen die Kriställchen, indem die feinen Spinnweben verschwinden und dafür größere Täfelchen entstehen. Ein Wachstum der Kristalle bei längerer Versuchsdauer konnte von uns nicht festgestellt werden. Bei 2250° werden die Kristalle zersetzt unter Zurücklassung von Graphit, welcher die Gestalt der Siliciumcarbidkristalle beibehält.

Zum Schlusse wollen wir noch einmal auf das in der Literatur spukende „Siloxikon“ zurückkommen. Unsere bei 1600—1615° erhaltenen Produkte ähneln denjenigen am meisten, welche MÜHLHÄUSER¹⁾ als „amorphes“ Siliciumcarbid beschreibt. Er spricht von einer „aus graugrünen, bläulichgrünen, öfters auch rein weißen

¹⁾ O. MÜHLHÄUSER, Z. anorg. Chem. 5 (1894), 113.

Stückchen“ bestehenden Masse, die zuweilen Ansätze von Siliciumcarbidkristallen zeigten. Die Analyse ergab ihm nach dem Glühen und Abrauchen mit Flußsäure 65,42% Si und 27,93% C. Unsere unter Versuch 12 angeführte Analyse der von uns bei 1600° erhaltenen mikrokristallinen Masse ergab, wie bereits angegeben, 64,2% Si und 27,8% C. Auch die bläulichgraue Masse, welche jüngst BRUNNER¹⁾ durch Erhitzen im Kohlerohr bei 1670° erhielt und, ohne sie zu analysieren, für Siloxikon erklärte, sehen wir auf Grund unserer Beobachtungen als sehr feinkristallinisches Siliciumcarbid an. Über das Siloxikon liegen nur von SPIELMANN²⁾ Analysen vor, nach denen das Siloxikon die Formel $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ hat. Diese Analysen halten aber der Kritik nicht stand. Vermutlich hat SPIELMANN nur ein Gemisch von Siliciumcarbid und Kieselsäure in Händen gehabt. Wir selber haben auch bei großem Überschuß an Quarz immer nur SiC bekommen, freilich bei tiefer Temperatur in außerordentlich kleinen Kristallen, die leicht ein amorphes Gefüge vortäuschen könnten.

¹⁾ R. BRUNNER, Z. Elektrochem. **38** (1932), 55.

²⁾ P. E. SPIELMANN, Journ. Soc. chem. Ind. **24** (1905), 654.

Berlin, Institut für Technische Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1933.

Über die Löslichkeiten des Kupfer-2-chlorids in Wasser und die Umwandlungspunkte seiner Hydrate

Über das Tetrahydrat

Von ERICH BOYE

Mit einer Figur im Text

Im Verlaufe technischer Verfahren tritt Kupferchlorid als Zwischenprodukt auf. Da über die Löslichkeitsverhältnisse dieses Körpers in Wasser und über die Existenz der Hydrate zum Teil keine oder aber stark widersprechende Angaben in der Literatur zu finden sind, wurde die Löslichkeit von Kupferchlorid in Wasser in einem Temperaturbereiche von $-43,4^{\circ}$ bis $+116,8^{\circ}$ festgelegt (vgl. Tabelle). Es wurden ferner die Umwandlungspunkte der einzelnen Hydrate bestimmt und das bisher unbekannte und wasserreichste Hydrat, das Tetrahydrat, isoliert.

Als Ausgangsprodukt für die Untersuchungen diene „ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rein, kristallisiert“. Es entsprach nach zweimaligem Umkristallisieren aus heißem Wasser den Anforderungen der Analysereinheit.

Die Kurve der Gefrierpunktserniedrigung von Wasser durch Kupferchlorid, die Eislinie (in der graphischen Darstellung $E - K$) wurde ermittelt, indem, ausgehend von dem Gleichgewichte Eis-Wasser, durch Zugabe von Salzmengen der Temperaturpunkt des Gleichgewichtes Eis-Lösung nach der negativen Seite der Temperaturskala verschoben und die bei dem betreffenden Gleichgewichte herrschende Temperatur mit der entsprechenden Salzkonzentration der Lösung in Beziehung gesetzt wurden, wie dies die Zeichnung wiedergibt. Die Abszissen geben die Menge CuCl_2 an, die in 100 g Lösung enthalten sind, die Ordinaten entsprechen den Temperaturen in Celsius.

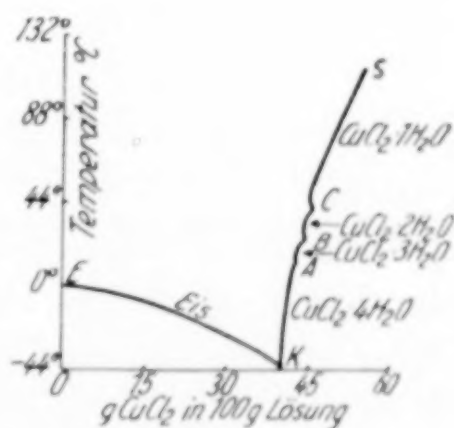


Fig. 1

Es wurden ungefähr 50 cm^3 Wasser stets nach Zugabe und Lösen neuer Mengen von Kupferchlorid bis zur Eisabscheidung abgekühlt, dann unter starkem Rühren sehr langsam erwärmt und der Temperaturpunkt abgelesen, bei dem das Eis als einzige feste Phase gerade in Lösung ging. Die Salzzugabe wurde so lange fortgesetzt, bis das wasserreichste Hydrat des Kupferchlorids, das Tetrahydrat, seinen Sättigungspunkt erreicht hatte. Dieser Punkt *K*, bei dem sich das Kryohydrat ausschied, wurde zu $-43,4^\circ$ bestimmt, der Salzgehalt beträgt bei diesem Temperaturpunkt $39,9\%$.

Die zwei einzigen Werte, die von der Kurve der Gefrierpunkts-erniedrigung bestimmt wurden, sind von RÜDORFF¹⁾ angegeben. Bei -10° fand er eine Salzkonzentration von $17,2\%$ und bei $-18,1^\circ$ eine von $25,3\%$. Diese beiden Werte lassen sich mit den neuerdings gefundenen Werten von $17,5\%$ und $25,4\%$ gut in Einklang bringen.

Durch weiteren Zusatz von Kupferchlorid verschwindet das Eis. Es beginnt in dem Temperaturpunkt des Kryohydrates die Löslichkeitskurve des wasserreichsten Hydrates (Tetrahydrat).

Die Einstellungen der Löslichkeitsgleichgewichte wurden in einem weiten, zylindrischen Glasgefäß vorgenommen, in das ein Thermometer und eine elektrische Turbiniovorrichtung eingeführt waren. Durch die Rührung wurde für eine intensive und lange Durchmischung der flüssigen und festen Phase gesorgt. Der Bodenkörper war stets in reichlicher Menge vorhanden. Das Reaktionsgefäß befand sich in einem Thermostaten, der eine konstante Einstellung auf jede Temperatur ermöglichte.

Die flüssige Phase wurde von Zeit zu Zeit analysiert, bis sich das Sättigungsgleichgewicht eingestellt hatte und sich keine Konzentrationsunterschiede mehr feststellen ließen.

Es konnte auf diese Weise zu jedem Temperaturpunkt die entsprechende Konzentration der Salzlösung in Beziehung gebracht werden.

Um die Übersättigungen, die durch Abkühlen der Salzlösungen sehr leicht eintreten, zu vermeiden, und die dadurch bedingten Fehler zu eliminieren, wurde zur Erreichung des Sättigungspunktes für einen bestimmten Temperaturgrad stets von einem tieferen Temperaturpunkt ausgegangen. Nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde hatte sich dann bei guter Rührung immer ein reales Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und gesättigter Lösung eingestellt.

¹⁾ F. RÜDORFF, Pogg. Ann. 116 (1862).

Besonders stark traten die Übersättigungserscheinungen zutage bei den Löslichkeitsversuchen bei tiefen Temperaturen. Es konnten die Salzlösungen stark unterkühlt werden, ohne daß Kristallabscheidung eintrat. Erst durch längeres, starkes Reiben der Glaswandung konnte die Kristallisation eingeleitet werden. Selbst durch Impfen mit einem Salzkristall ließ sich der instabile Zustand dieser hochviskosen Lösungen nicht aufheben und eine Abscheidung der festen Phase bewirken.

So wurde eine Lösung mit 40,9% Kupferchlorid auf -30° abgekühlt, ohne die geringste Neigung zur Kristallisation zu zeigen. Erst durch intensives Reiben der Wandung schied sich dann bei etwa -20° die Salzphase, in diesem Falle das Tetrahydrat, ab. Bei steigender Temperatur waren dann Salz und Lösung im Gleichgewicht, bis erst bei $+0,8^{\circ}$ die feste Phase vollkommen verschwand.

Der Verlauf der Löslichkeitskurve des Kupferchlorids, ausgehend vom kryohydratischen Punkte (*K*), wurde bis zum Siedepunkt (*S*) der gesättigten Lösung untersucht. Der Siedepunkt wurde hierbei zu $116,8^{\circ}$ bestimmt; 100 g Lösung enthalten 55,0 g CuCl_2 .

Der Gang der Kurve zeigt (siehe Zeichnung) keine Einheitlichkeit, wie dies ja auch auf Grund der in der Literatur beschriebenen Hydrate erklärlich erscheint. Die Kurve setzt sich zusammen aus den vier Stücken *K—A*, *A—B*, *B—C*, *C—S*. In den von diesen Teilkurven begrenzten Temperaturintervallen sind stets die entsprechenden Hydratformen als Bodenkörper beständig, es herrscht zwischen Bodenkörper und Lösung stabiles Gleichgewicht. Die Tatsache dieses Kurvenverlaufes berechtigt zur Annahme der Existenz von vier Hydratstufen. Bekannt waren bisher nur drei, das Mono-, Di- und Trihydrat. Eine vierte Hydratform wurde nicht gefunden. WERNER¹⁾ vermutete noch ein Kupferchlorid mit mehr als drei Molekülen H_2O , während LEY²⁾ die Existenz einer solchen Verbindung in Frage stellte.

Diese vierte und wasserreichste Hydratform mußte längs des Kurvenstückes *K—A* beständig sein als Gleichgewichtskomponente zwischen der gesättigten Lösung und festem Hydrat.

Zur Isolierung und Identifizierung dieses Körpers wurde eine bei $+12^{\circ}$ gesättigte Kupferchloridlösung auf 0° abgekühlt und durch längeres Stehenlassen bei dieser Temperatur und öfteres Reiben der Glaswandungen zur Kristallabscheidung gebracht. Die Kristallmasse wurde in einer auf 0° gekühlten Filtrierapparatur abgesaugt, durch

¹⁾ A. WERNER, Z. anorg. Chem. **9** (1895).

²⁾ H. LEY, Z. phys. Chem. **22** (1897).

Abpressen auf ebenfalls bis 0° gekühlten Ton von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und analysiert.

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. 34,38% Cl
	Gef. 34,56% „

Eine Probe der Substanz wurde einige Stunden auf 105° erhitzt, über Nacht in einem Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrt und der Wasserverlust ermittelt. Nach nochmaligem längeren Erhitzen und anschließendem Trocknen ergab sich keine Gewichtsabnahme mehr.

$\text{CuCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ber. 34,90% H_2O
	Gef. 34,76% „

Das Tetrahydrat bildet hellblaue Kristalle in Form von Nadeln, die bei Feuchtigkeitsgehalt ihre blaue Farbe nicht verändern, entgegen den niederen Hydratformen, die ja bei Spuren Feuchtigkeit die blaue Färbung in eine grüne umschlagen lassen.

Das Tetrahydrat ist nicht sehr beständig. Schon nach einiger Zeit verliert es, selbst bei 0°, Wasser und geht in die kristallwasserärmeren Modifikationen über.

BRUNI und MANUELLI¹⁾ glaubten, aus Messungen anderer Art auf die Existenz eines Hydrates mit $\frac{1}{2}$ Mol H_2O schließen zu können. Jedoch ist auf Grund des Verlaufes der Löslichkeitskurve des Kupferchlorids das Bestehen eines weiteren Hydrates zu verneinen.

Die Löslichkeitskurve des Kupferchlorids geht, wie aus der Zeichnung ersichtlich, vom Temperaturpunkt 50° (100 g Wasser lösen 81,8 g CuCl_2 , der Salzgehalt der Lösung beträgt 45,0%) in eine Gerade über, die im Siedepunkt der gesättigten Lösung endet. Die Strecke entspricht bis auf wenige Grad dem Bereiche der Existenzmöglichkeit des Monohydrates. In diesem Intervall beträgt die Löslichkeitszunahme 0,33% für je 1° Temperaturanstieg.

Es läßt sich in diesem Temperaturbereiche (50—116,8°) die jedem Temperaturgrad t entsprechende Konzentration c (g CuCl_2 in 100 g Lösung) der gesättigten Lösung durch folgende Beziehung ermitteln:

$$c = 37,55 + 0,149 t.$$

Die drei Punkte A , B , C der Kurve stellen die Umwandlungspunkte je zweier Hydratformen dar, die auf den Kurvenstücken links und rechts der betreffenden Punkte im stabilen Gleichgewicht mit ihrer Lösung sind.

Im Punkt A ist sowohl das Tetrahydrat, das nur auf dem Kurvenstück $K-A$ als Bodenkörper in seiner gesättigten Lösung

¹⁾ G. BRUNI u. A. MANUELLI, Z. Elektrochem. 10 (1904).

beständig ist, als auch das Trihydrat, das nur auf dem Kurvenstück $A-B$ als feste Phase in gesättigter Lösung bestehen kann, existenzfähig.

Die Temperatur, bei der diese beiden Hydrate koexistent sind, wurde zu $15,0^{\circ}$ bestimmt, die flüssige Phase enthielt $42,1$ g CuCl_2 in 100 g Lösung.

Im Punkte B sind das Tri- und Dihydrat beständig, die Umwandlungstemperatur beträgt $25,7^{\circ}$, der CuCl_2 -Gehalt $43,6$ g in 100 g Lösung.

Im Punkte C sind das Di- und Monohydrat im Gleichgewicht mit ihrer gesättigten Lösung, die $45,2$ g CuCl_2 in 100 g enthalten. Die Umwandlungstemperatur ist $42,2^{\circ}$.

WIEDEMANN¹⁾ glaubte, aus Messungen der Leitfähigkeit, die eine lineare Funktion der Temperatur ist und bei 60° plötzlich eine Änderung erfährt, auf die Umwandlung einer Hydratform in eine andere schließen zu können. Das trifft jedoch, wie die Löslichkeitskurve eindeutig zeigt, keineswegs zu. Diese Tatsache deckt sich auch mit Versuchen von ISAACHSEN²⁾, der den oben erwähnten Leitfähigkeitseffekt nicht reproduzieren konnte.

Nachfolgend sind die Gleichgewichtswerte der Eislinie von 0° bis $-43,4^{\circ}$ und die Löslichkeitswerte von $-43,4^{\circ}$ bis $+116,8^{\circ}$ tabellarisch wiedergegeben.

Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	g CuCl_2 in 100 g Lösung	Bodenkörper	Temperatur in $^{\circ}\text{C}$	g CuCl_2 in 100 g Lösung	Bodenkörper
0	0	Eis	0	40,7	$\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{ aq}$
-2,9	7,8	"	0,8	40,9	"
-4,5	11,3	"	10,0	41,5	"
-9,2	16,6	"	11,5	41,6	"
-10,0	17,5	"	13,0	41,8	"
-17,5	24,5	"	14,0	41,9	"
-18,1	25,4	"	15,0	42,1	$\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{ aq} + \text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ aq}$
-31,4	34,1	"	15,5	42,1	$\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{ aq}$
-34,0	35,4	"	16,0	42,1	"
-37,3	37,4	"	17,0	42,1	"
-37,5	37,5	"	18,0	42,1	"
-38	37,6	"	18,5	42,1	"
-43,4	39,9	Eis + $\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{ aq}$	19,0	42,1	"
-31,4	39,5	$\text{CuCl}_2 \cdot 4 \text{ aq}$	20,0	42,2	"
-29,9	39,4	"	21,6	42,3	"
-26,8	39,4	"			

¹⁾ E. WIEDEMANN, Rep. Brit. Assoc. 1887.

²⁾ J. ISAACHSEN, Z. phys. Chem. 8 (1891).

Tempe- ratur in ° C	g CuCl ₂ in 100 g Lösung	Bodenkörper	Tempe- ratur in ° C	g CuCl ₂ in 100 g Lösung	Bodenkörper
23,0	42,6	CuCl ₂ · 3 aq	42,7	45,1	CuCl ₂ · 1 aq
24,9	43,3	„	43,1	45,0	„
25,5	43,5	„	45,3	45,0	„
25,7	43,6	CuCl ₂ · 3 aq + CuCl ₂ · 2 aq	46,1	44,9	„
			46,8	44,9	„
26,0	43,6	CuCl ₂ · 2 aq	50,0	45,0	„
26,8	43,6	„	55,3	45,7	„
28,5	43,6	„	61,2	46,7	„
31,0	43,6	„	68,3	47,8	„
33,9	43,7	„	73,0	48,5	„
35,8	43,9	„	75,1	48,7	„
38,4	44,3	„	82,0	49,8	„
39,9	44,7	„	89,9	50,9	„
41,0	44,8	„	96,1	52,0	„
41,6	45,0	„	101,8	52,8	„
42,2	45,2	CuCl ₂ · 2 aq + CuCl ₂ · 1 aq	116,8	55,0	„

Darmstadt, Institut für Chemische Technologie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. August 1933.

Kolorimetrische Eisenbestimmungen mit Sulfosalicylsäure

Von F. ALTEN, H. WEILAND und E. HILLE

Als Farbreagens auf Eisen, vor allem für kolorimetrische Eisenbestimmungen in Trink- und Abwässern geeignet, empfehlen L. N. LAPIN und W. E. KILL¹⁾ Sulfosalicylsäure (1,2,5) $\text{COOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{OH} \cdot \text{HSO}_3$. Dreiwertiges Eisen ergibt in saurer Lösung mit Sulfosalicylsäure eine rote Färbung, an Ton und Empfindlichkeit der bekannten Reaktion mit Rhodankali sehr ähnlich. Die Färbung wird mit sinkender $[\text{H}^+]$ immer gelber und schlägt beim pH -Wert von 7,9 vollständig in Gelb um. Die gleiche Farbreaktion in alkalischer Lösung gibt die Sulfosalicylsäure auch mit Ferroionen, während in saurer Lösung eine Farbreaktion zwischen Ferroionen und Sulfosalicylsäure nicht eintreten soll.

Die Methode schien also geeignet, in verhältnismäßig einfacher Weise zweiwertiges neben dreiwertigem Eisen zu bestimmen, indem man einmal in alkalischer Lösung den Gesamteisengehalt, dann in saurer Lösung den Gehalt an dreiwertigem Eisen ermittelt; aus der Subtraktion der beiden Werte ergibt sich der Gehalt an Ferroeisen.

Die von LAPIN und KILL angestellten Versuche, die mit dem HEHNER'schen Zylinder ausgeführt wurden, erstreckten sich in erster Linie auf den Einfluß häufig vorkommender anorganischer Anionen und Kationen. Sie fanden, daß Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Li^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , SO_4^{--} , PO_4^{---} die Reaktion weder in saurer noch in alkalischer Lösung beeinträchtigen. Mn^{++} störe beim Gesamteisennachweis in alkalischer Lösung durch Ausflocken des Hydroxydes, NO_2^- beim Nachweis des Ferrieisens in saurer Lösung.

Ferner weisen LAPIN und KILL darauf hin, daß der pH -Wert der Lösung bei dem Ferrinachweis nicht ohne Einfluß auf die Farbintensität sei, ohne jedoch genauere Angaben darüber zu bringen.

Eine von uns angestellte Nachprüfung dieser Methode, die sich auf die Ferri- und Ferroeisenbestimmung in alkalischer Lösung und die Ferrieisenbestimmung in saurer Lösung erstreckte, behandelte den Einfluß des pH -Wertes, die Festlegung der günstigsten Zeitspanne zwischen Anfärben und Kolorimetrieren, den Einfluß

¹⁾ L. N. LAPIN u. W. E. KILL, Z. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 112, 7/9 (1931).
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 215.

häufig vorkommender Bestandteile und die Ermittlung der oberen und unteren Erfassungsgrenze.

Die kolorimetrischen Messungen wurden mit dem Stufenphotometer von Zeiss ausgeführt.

A. Bestimmung des Ferrieisens in saurer Lösung

Als Eisenstandard wurde eine Lösung von 0,86335 g umkristallisiertem Eisenammoniakalaun (Ferri-Ammonsulfat) im Liter, das sind 100 γ Fe^{+++} in 1 cm^3 verwandt. Um eine Ausscheidung von basischen Eisensalzen hintanzuhalten, wurde mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure angesäuert.

Da Vorversuche ergaben, daß die Farbreaktion stark von der $[\text{H}^+]$ abhängt, und daß mit Säurezusatz allein gegen Indikatoren der pH -Wert nicht genügend genau einstellbar ist, wurde beim Anfärben Azetatpuffer zugesetzt und die $[\text{H}^+]$ nachträglich nochmals elektrometrisch bestimmt.

Tabelle 1 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion von der $[\text{H}^+]$ und die Verschiebung des Absorptionsmaximums von 500 $\text{m}\mu$ nach 470 $\text{m}\mu$ bei sinkender $[\text{H}^+]$. Die Filterbezeichnungen sind die beim Stufenphotometer gebräuchlichen und geben die Wellenlängen in $1/10 \text{ m}\mu$ an.

Tabelle 1

pH der Versuchslösung	Angewandt: 1000 γ Fe^{+++} ; k bei Filter				
	S 43	S 47	S 50	S 53	S 57
2,37	0,197	0,304	0,360	0,330	0,252
4,25	0,422	0,575	0,543	0,377	0,200
4,57	0,512	0,623	0,584	0,380	0,182
4,85	0,553	0,685	0,625	0,398	0,168
5,20	0,598	0,725	0,654	0,391	0,180
5,90	0,693	0,777	0,702	0,400	0,175

Während bei Verwendung der Filter S 43, S 47 und S 50 die Extinktion mit dem pH -Wert ziemlich steil ansteigt, ist die Steigerung beim Filter S 53 nur noch sehr gering, und beim Filter S 57 fällt die Extinktion schon wieder langsam ab.

Obgleich bei höherem pH die Farbintensität größer ist, mußte doch trotz kleinerer Extinktion bei $\text{pH} = 2,0$ gearbeitet werden, da P_2O_5 , die bei Pflanzensubstanzen und Bodenauszügen stets in größerer Menge zugegen ist, erst bei dieser hohen $[\text{H}^+]$ die Färbung nicht mehr beeinträchtigt.

Weiter wurde gefunden, daß organische Säuren wie Zitronensäure, Weinsäure und andere ebenfalls die Intensität der Färbung vermindern, wie Tabelle 2 zeigt.

Tabelle 2

Angewandt (in 100 cm ³)	k ¹⁾
500 γ Fe ⁺⁺⁺	0,183
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + (je 1 mg P ₂ O ₅ , Ca, Al, Mg) 3 mg K	0,183
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + (je 1 mg P ₂ O ₅ , Ca, Al, Mg) 3 mg K + 20 mg Zitronensäure	0,100
500 γ Fe ⁺⁺⁺ — + 20 mg Zitronensäure	0,100

Um auch diese Störung zu eliminieren, verwendeten wir statt eines Azetatpuffers das SÖRENSEN'sche Citrat-HCl-Gemisch, das in einfacher Weise durch Mischen von 7 Teilen n/10-Salzsäure und 3 Teilen m/10-sekundären Natriumcitrates herzustellen ist und einen pH-Wert von 1,93 aufweist.

Da die wäßrigen Lösungen von Sulfosalicylsäure stark sauer reagieren, brachten wir auch das Reagens mit Natronlauge auf die pH-Stufe 2,0.

Da die Sulfosalicylsäure beim Neutralisieren mit Natronlauge in der Regel bereits eine rote Farbe annimmt und auch das zum Neutralisieren der Versuchslösung benutzte α-Dinitrophenol bei dieser pH-Stufe einen, wenn auch schwachen, Gelbton aufweist, war es erforderlich, beim Kolorimetrieren eine Kompensationslösung zu verwenden. Diese wurde in gleicher Weise hergestellt wie die eigentlichen Farblösungen; der Zusatz der Eisenversuchslösung unterblieb natürlich.

Wie Tabelle 3 zeigt, gelang es auf diese Weise, den störenden Einfluß häufig vorkommender fremder Begleitstoffe weitestgehend auszuschalten. Auch die Beeinträchtigung der Extinktion durch organische Substanzen wurde auf ein Mindestmaß herabgesetzt. Die von LAPIN und KILL angegebene Störung durch N₂O₃ ist bei dieser Modifikation ebenfalls sehr gering.

Tabelle 3

Versuchslösung (in 100 cm ³)	k bei Filter		
	S 47	S 50	S 53
500 γ Fe ⁺⁺⁺	0,119	0,130	0,113
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 40 mg Zitronensäure	0,119	0,134	0,115
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 40 mg Zitronensäure + 50 mg Weinsäure	0,119	0,131	0,114
500 γ Fe ⁺⁺⁺ — + 50 mg Weinsäure	0,120	0,133	0,116
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 10 mg P ₂ O ₅	0,116	0,129	0,110
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 10 mg Ca	0,117	0,128	0,108
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 10 mg Mn	0,131	0,150	0,131
500 γ Fe ⁺⁺⁺ + 5 mg N ₂ O ₃	0,129	0,137	0,116

¹⁾ k bei Filter S 50.

Die erhebliche Erhöhung der Extinktion bei Gegenwart von Mangan um rund 12% ist insofern zu vernachlässigen, als das hier vorliegende Eisen-Manganverhältnis von 1:20 praktisch kaum vorkommen dürfte. Bei einem Eisen-Manganverhältnis von 1:1 würde der Fehler nur noch etwa 0,6% betragen.

Messungen von Lösungen, 100—2000 γ Fe^{+++} in 100 cm^3 enthaltend, die mit den Filtern S 47, S 50 und S 53 nach 1, 2, 3, 4 und 6 Stunden vorgenommen wurden, ergaben keine wesentliche Änderung der Farbtiefe mit der Zeit; es empfiehlt sich, die Messungen 2—4 Stunden nach dem Anfärben vorzunehmen.

Genaueste Absorptionsmessungen von Lösungen, 20—2000 γ Fe^{+++} in 100 cm^3 enthaltend, ergaben gute Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion für die Wellenlängen von 470—530 $\text{m}\mu$. Als Extinktionskoeffizient für 100 γ Fe^{+++} wurde gefunden: bei S 47 $k = 0,024$, bei S 50 $k = 0,027$ und bei S 53 $k = 0,023$.

Hierzu sei noch bemerkt, daß der Wert von 2000 γ Fe^{+++} in 100 cm^3 nicht etwa die obere Grenze des Meßbereiches darstellt. Wir hielten es jedoch für überflüssig, unsere Versuchsreihen nach oben hin weiter auszudehnen, da ein stärkerer Eisengehalt der Versuchslösung durch geeignete Verdünnung herabgesetzt oder auch makrochemisch bestimmt werden kann. Die Messungen der Lösungen mit 20 und 50 γ Fe^{+++} in 100 cm^3 lieferten nur bei Verwendung von 150 mm langen Absorptionsrohren brauchbare Werte. Stehen diese nicht zur Verfügung, muß man sich mit einer unteren Empfindlichkeitsgrenze von 100 γ Fe^{+++} in 100 cm^3 begnügen.

Verhalten des Ferroeisens in saurer Lösung

Auch Ferroeisen ergab mit Sulfosalicylsäure in saurer Lösung im Gegensatz zu LAPIN und KILLS Angaben eine geringe Rotfärbung, die in den ersten Stunden sehr stark, später nur noch langsam zunahm.

Tabelle 4

In 100 cm^3	Filter S 47		Filter S 50		Filter S 53	
	$k_{(\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++})}$	$k_{(\text{Fe}^{++})}$	$k_{(\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++})}$	$k_{(\text{Fe}^{++})}$	$k_{(\text{Fe}^{+++} + \text{Fe}^{++})}$	$k_{(\text{Fe}^{++})}$
500 γ Fe^{+++}	0,123	—	0,129	—	0,118	—
500 γ „ + 100 γ Fe^{++}	0,132	0,009	0,139	0,010	0,124	0,006
500 γ „ + 250 γ „	0,135	0,012	0,150	0,021	0,126	0,008
500 γ „ + 500 γ „	0,145	0,022	0,161	0,032	0,137	0,019
500 γ „ + 750 γ „	0,148	0,025	0,165	0,036	0,144	0,026
500 γ „ + 1000 γ „	0,156	0,033	0,172	0,043	0,149	0,031
500 γ „ + 1500 γ „	0,161	0,038	0,184	0,055	0,158	0,040
500 γ „ + 2000 γ „	0,174	0,051	0,190	0,061	0,166	0,048

Da die Ferrofärbungen zu gering waren, um sie genügend genau messen zu können, wurden Ferrilösungen steigenden Gehaltes mit Magnesiumspänen reduziert, nach beendeter Reduktion mit je 500 γ Fe^{+++} versetzt, angefärbt und gemessen. Die Extinktionskoeffizienten für Fe^{++} ergaben sich aus der Differenz (vgl. Tabelle 4).

Bei Gegenwart von Ferroion wird demnach bei der Bestimmung des Ferrieisens in saurer Lösung hierfür immer ein etwas zu hoher Betrag gefunden werden, so daß bei der Bestimmung des Ferroeisens aus der Differenz: Gesamteisen minus Ferrieisen für Ferroion ein zu niedriger Wert resultieren würde. Um diesen Fehler ausgleichen zu können, wurde die Korrektionstabelle 5 aufgestellt.

Tabelle 5
Filter S 47 und S 53

I Wahrer Fe^{++} -Ge- halt (in 100 cm^3)	II k (Fe^{++})	III Entspricht γ Fe^{+++}	IV Scheinbar γ Fe^{++}	V Faktor
50 γ	0,0026	10	40	1,25
100	0,0054	20	80	1,25
200	0,0100	40	160	1,25
300	0,0140	57	243	1,23
400	0,0175	72	328	1,22
500	0,0207	86	414	1,21
600	0,0239	98	502	1,20
700	0,0265	109	591	1,19
800	0,0293	120	680	1,18
900	0,0317	130	770	1,17
1000	0,0340	140	860	1,16
1200	0,0383	158	1042	1,15
1400	0,0422	174	1226	1,14
1600	0,0456	188	1412	1,13
1800	0,0487	200	1600	1,12
2000	0,0513	211	1789	1,12

Filter S 50

50	0,0046	15	35	1,43
100	0,0088	30	70	1,42
200	0,0157	58	142	1,41
300	0,0210	80	220	1,36
400	0,0255	98	302	1,33
500	0,0296	112	388	1,29
600	0,0329	125	475	1,26
700	0,0360	137	563	1,24
800	0,0390	148	652	1,23
900	0,0416	158	742	1,21
1000	0,0442	168	832	1,20
1200	0,0486	184	1016	1,18
1400	0,0526	199	1201	1,16
1600	0,0562	211	1389	1,15
1800	0,0590	221	1579	1,14
2000	0,0615	230	1770	1,13

Der Wert von $k(\text{Fe}^{++})$ (Spalte II) täuscht einen gewissen Ferrigehalt vor (Spalte III), um den bei der Ausführung der kolorimetrischen Bestimmung der wirkliche Ferrogehalt vermindert wird. Der aus der Differenz Gesamteisen minus Ferrieisen gefundene Ferrogehalt (Spalte IV) ist also noch um den Wert zu erhöhen, der dem betreffenden Wert von $k_{(\text{Fe}^{++})}$ entspricht. Da die Extinktionskurve für Ferrolösungen nicht geradlinig verläuft, war es erforderlich, für je $100 \gamma \text{ Fe}^{++}$ in 100 cm^3 einen besonderen Faktor aufzustellen (Spalte V).

Die Berechnung des Ferroeisens geschieht dann wie folgt:

In alkalischer Lösung oder nach Oxydation des Ferroeisens in saurer Lösung (siehe unter Kapitel B) seien 1000γ Gesamteisen gefunden worden. Für den Ferrigehalt wurde in saurer Lösung bei Filter S 47 ein Extinktionskoeffizient von $k = 0,052$ gemessen, der einem Fe^{+++} -Gehalt von $220 \gamma \text{ Fe}/100$ entspricht. Demnach wären in der Lösung $1000 - 220 = 780 \gamma \text{ Fe}^{++}$.

In Tabelle 5 kommt dem Wert 780γ (Spalte IV) der Wert von $770 \gamma \text{ Fe}^{++}$ am nächsten, und diesem entspricht der Faktor 1,17 (Spalte V); hiermit wird der gefundene Ferrogehalt multipliziert: $780 \cdot 1,17 = 913$. Der Befund lautet jetzt $913 \gamma \text{ Fe}^{++}$, $87 \gamma \text{ Fe}^{+++}$. (Angewandt waren $900 \gamma \text{ Fe}^{++}$ und $100 \gamma \text{ Fe}^{+++}$).

Eine Reihe Beleganalysen mit stark variiertem $\text{Fe}^{+++}:\text{Fe}^{++}$ -Verhältnis ergaben nach diesem Korrektionsverfahren durchaus brauchbare Zahlen, die erheblich genauer waren als die nicht korrigierten.

Auf Grund der oben geschilderten Versuchsergebnisse folgt nun eine Vorschrift zur Ausführung von Bestimmungen von Ferriionen mit Sulfosalicylsäure.

1. Erforderliche Reagenzien:

a) Standardlösung (die bei der Ausführung von Vergleichsmessungen als Vergleichslösung dient): $8,6335 \text{ g}$ Eisenammoniakalaun werden in destilliertem Wasser, dem einige Kubikzentimeter verdünnte Salzsäure zugesetzt sind, gelöst und zu 1000 cm^3 aufgefüllt. Hiervon pipettiert man einen aliquoten Teil ab und verdünnt ihn mit destilliertem Wasser auf sein zehnfaches Volumen.

b) Reagenslösung: 10 g Sulfosalicylsäure werden in etwa 20 cm^3 destilliertem Wasser gelöst und mit soviel Ätznatron versetzt, bis die pH -Stufe 2 erreicht ist. Über den Fortgang der Neutralisation unterrichtet man sich durch Tüpfeln auf Tropäolinpapier. Ist der pH -Wert 2 erreicht, füllt man mit destilliertem Wasser zu 100 cm^3 auf.

c) SÖRENSEN'sches HCl-Citratgemisch vom p_H -Wert 1,93:

7 Teile n/10-Salzsäure werden mit 3 Teilen m/10-Dinatriumcitrat gemischt.

Zur Darstellung des m/10-Dinatriumcitrats löst man 21,01 g Zitronensäure in 200 cm³ n/1-Natronlauge und füllt mit destilliertem Wasser zu 1000 cm³ auf.

d) n/1-Chlorammonium.

e) n/10-Natronlauge.

f) α -Dinitrophenol: kalt gesättigte, wäßrige Lösung des Indikators.

II. Ausführung der Eisenbestimmung:

Ein bestimmtes Volumen der zu untersuchenden Lösung mit höchstens 2 mg Fe⁺⁺⁺ wird in einen 100 cm³-Maßkolben abpipettiert und auf etwa 20 cm³ verdünnt. Hierzu gibt man 10 cm³ 1 n-Chlorammonium- und 1 cm³ Indikatorlösung. Bleibt der Indikator gelb gefärbt, so muß zunächst durch Zusatz von Salzsäure (0,1—1,0 n) vollständige Entfärbung herbeigeführt werden. Man läßt nun vorsichtig aus der Bürette so lange n/10-Natronlauge hinzufließen, bis sich ein bleibender, gelblicher Farbton zu zeigen beginnt. Hierauf setzt man genau 5 cm³ Farbreagens und 50 cm³ Citratpufferlösung hinzu und füllt zur Marke auf. In gleicher Weise wird ein Blindversuch angesetzt, der beim Kolorimetrieren als Kompensationslösung dient.

Nach 3—4 Stunden wird die Lösung kolorimetriert unter Verwendung der Kompensationslösung und Einschaltung eines Filters, dessen Schwerpunkt zweckmäßig in dem Intervall von 470—530 m μ liegt. Bei Absolutmessungen ist der Eisengehalt der für das betreffende Filter aufgestellten Extinktionskurve zu entnehmen. Für Vergleichsmessungen färbt man ein geeignetes Quantum der Standardlösung in der oben geschilderten Weise an. Mit Rücksicht auf die auch durch zweiwertiges Eisen hervorgerufene Extinktion ist der gefundene Wert an Hand der Tabelle 5 noch zu korrigieren.

Ist aus den unter B angegebenen Gründen bei Gegenwart größerer Manganmengen die Ermittlung des Gesamteisengehaltes in saurer Lösung erforderlich, so fügt man zu der zu untersuchenden Lösung 10 cm³ 1 n-H₂SO₄ und 2 cm³ 30%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu, erhitzt und hält 5 Minuten lang im Sieden. Nach dem Erkalten geht man wie oben angegeben vor.

B. Die Bestimmung des Ferri- und Ferroeisens in alkalischer Lösung

Die gelbe Färbung des Fe⁺⁺⁺ und Fe⁺⁺ mit Sulfosalicylsäure in alkalischer Lösung unterliegt den gleichen Einflüssen wie die rote

Fe⁺⁺⁺-Färbung in saurer Lösung. Auch hier stören organische Säuren und Mn und zeigt sich die Farbtiefe stark von der [H⁺] abhängig.

Es wurde für 1000 γ Fe⁺⁺⁺ in 100 cm³ gefunden:

Tabelle 6
Bei Filter S 43

pH	k	pH	k	pH	k
4,9	0,55	10,9	0,86	> 12,5	0,80
9,8	0,70	11,7—11,9	0,93		

Zur Einhaltung der p_H-Stufe 12,0 erwies sich der Boratpuffer von SÖRENSEN, der ohne Einfluß auf die Färbung ist, als sehr geeignet.

Der Einfluß organischer Säuren konnte auch hier durch Zugabe von 20 cm³ m/10-Dinatriumcitrat, freilich auch unter Schwächung der Farbtiefe, ausgeschaltet werden.

Die Beständigkeit der Färbung war auch hier sehr gut, so daß es sich empfiehlt, auch im alkalischen Gebiet die Messungen 2 bis 4 Stunden nach Anfärben mit Filter S 43 (violett), das die höchste Absorption besitzt, vorzunehmen.

Die Farbtiefe von Ferri- und Ferrolösungen gleicher Konzentration ist die gleiche. Es besteht Proportionalität zwischen Konzentration und Extinktion. Der Extinktionskoeffizient für 100 γ Fe⁺⁺⁺ oder Fe⁺⁺ in 100 cm³ betrug $k = 0,088$ für 430 mμ und $k = 0,058$ für 470 mμ.

Tabelle 7

In 100 cm ³	k bei Filter	
	S 43	S 47
100 γ Fe ⁺⁺⁺	0,089	0,060
100 γ „ + 5 mg P ₂ O ₅	0,092	0,062
100 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Mg	0,088	0,059
100 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Ca ¹⁾	0,092	0,061
100 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Al	0,092	0,063
100 γ „ + 40 mg Zitronensäure	0,092	0,061
100 γ „ — + 50 mg Weinsäure	0,092	0,060
100 γ „ — + 50 mg „	0,084	0,056
1000 γ Fe ⁺⁺⁺	0,872	0,599
1000 γ „ + 5 mg P ₂ O ₅	0,919	0,624
1000 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Mg	0,896	0,604
1000 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Ca ¹⁾	0,890	0,606
1000 γ „ + 5 mg „ + 5 mg Al	0,898	0,611
1000 γ „ + 40 mg Zitronensäure	0,850	0,606
1000 γ „ + 40 mg „ + 50 mg Weinsäure	0,869	0,606
1000 γ „ — + 50 mg „	0,882	0,611

¹⁾ Von Trübung abfiltriert.

Für die Empfindlichkeitsgrenze gilt das gleiche, was schon oben bei der Ferrieisenbestimmung in saurer Lösung gesagt wurde.

Nunmehr wurde nachgeprüft, ob die Extinktion durch fremde Substanzen, von denen in der Regel das Eisen begleitet ist, beeinträchtigt wird. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengefaßt und bestätigen die Angabe von LAPIN und KILL, daß Alkalien, Erdalkalien, Al, P_2O_5 die Reaktion nicht stören. Durch Zusatz des Dinatriumcitrates wurde ferner der Einfluß der erwähnten organischen Säuren ausgeschaltet.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure und Metallen der Erdalkali- und Schwefelammongruppe treten oftmals Trübungen durch die Bildung unlöslicher Phosphate auf. Man filtriert in diesem Falle nach 2 Stunden durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben und kolorimetriert das klare Filtrat.

Größere Schwierigkeiten bereitete die Ausführung der Eisenbestimmung bei Gegenwart von Mangan. Bei der ziemlich hohen Alkalität der p_H -Stufe 12,0 fällt das Mangan sehr leicht als Hydroxyd aus, und zwar unter den herrschenden Bedingungen in äußerst feiner, schwer filtrierbarer Verteilung. Die Ausfällung erfolgte jedoch sehr unregelmäßig, und in den Fällen, in denen das Mangan in Lösung blieb, wurde die Extinktion der Eisenlösung wesentlich erhöht.

Versuche, das Mangan vor dem Anfärben als Manganammonphosphat oder mit Ammoniumpersulfat in schwefelsaurer Lösung als Braunstein auszufällen, führten zu keinem befriedigenden Ergebnis, da in beiden Fällen zu beträchtliche Eisenmengen mit niedergeschlagen wurden.

Tabelle 8

In 100 cm ³				Filter	k	γ Fe
1000 γ Fe ⁺⁺		+5000 γ Mn		S 47	0,236	950
100 γ „	+ 100 γ Fe ⁺⁺⁺	+ 500 γ „		S 47	0,042	188
250 γ „	+ 250 γ „	+ 1250 γ „		S 47	0,119	485
750 γ „	+ 750 γ „	+ 3750 „		S 47	0,360	1400
1000 γ Fe ⁺⁺		+5000 γ Mn		S 50	0,264	950
100 γ „	+ 100 γ „	+ 500 γ „		S 50	0,048	185
250 γ „	+ 250 γ „	+ 1250 γ „		S 50	0,132	488
750 γ „	+ 750 γ „	+ 3750 γ „		S 50	0,397	1420
1000 g Fe ⁺⁺		+5000 γ Mn		S 53	0,236	987
100 γ „	+ 100 g „	+ 500 γ „		S 53	0,040	182
250 γ „	+ 250 γ „	+ 1250 γ „		S 53	0,107	470
750 γ „	+ 750 γ „	+ 3750 γ „		S 53	0,332	1390

Bei allen Bestimmungen, bei denen die Manganmenge weniger als die Hälfte der vorhandenen Eisenmenge beträgt, kann der Mangan-

gehalt vernachlässigt werden. Wird das Mangan-Eisenverhältnis 1 : 2 überschritten, muß auch die Gesamteisenbestimmung in saurer Lösung vorgenommen werden, da hier das Mangan bei einem Mangan-Eisenverhältnis 1 : 1 die Extinktion nur um 0,6% erhöht (vgl. oben).

Zur Oxydation des Ferro- zu Ferrieisen für die Gesamteisenbestimmung in saurer Lösung wurde die zu untersuchende Lösung mit 10 cm³ n/10-H₂SO₄ und 2 cm³ Perhydrol versetzt und 5 Minuten lang gekocht. Nach Erkalten wurde wie unter A angegeben verfahren. Die Abweichungen vom Sollwert waren gering (vgl. Tabelle 8).

Arbeitsvorschrift für die Eisenbestimmung in alkalischer Lösung

I. Erforderliche Reagenzien.

- a) Standardlösung: Ferrisalzlösung wie unter Kapitel A.
- b) Reagenslösungen: 20 g Sulfosalicylsäure werden in 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst.
- c) m/10-Dinatriumcitrat: Herstellung vgl. unter A.
- d) Boratpuffer von $p_H = 12,0 : 5,4$ Teile n/10-NaOH werden mit 4,6 Teilen Boratlösung gemischt.

Zur Darstellung der Boratlösung löst man 12,404 g Borsäure in 100 cm³ kohlensäurefreier n/1-NaOH und füllt zu 1 Liter auf.

- e) n/1-Chlorammonium.
- f) n/1-Natronlauge.

II. Ausführung der Eisenbestimmung.

Die auf Eisengehalt zu untersuchende Lösung wird in ein 100 cm³-Maßkölbchen pipettiert und mit 10 cm³ n/1-NH₄Cl, 2 cm³ Reagens und 20 cm³ m/10-Dinatriumcitrat versetzt. Man gibt nunmehr aus der Bürette n/1-NaOH hinzu; die bisher rote Farbe geht zunächst in Gelbrot über und hellt sich dann zusehends auf. Bei geringen Eisenkonzentrationen verblaßt sie vollkommen. Der Zusatz von Natronlauge wird jetzt kubikzentimeterweise vorgenommen. Sobald sich eine gelbliche Färbung zu zeigen beginnt, bzw. die noch vorhandene Gelbfärbung auch nur wenig verstärkt wird, fügt man weitere 10 cm³ n/1-NaOH und 20 cm³ Boratpuffer hinzu und füllt zur Marke auf. Nach 3 Stunden werden dann die Messungen bei Verwendung eines violetten oder blauen Filters vorgenommen. Ist man darüber orientiert, daß mehr als die Hälfte des Eisengehaltes an Mangan vorhanden ist, muß der Eisengehalt in saurer Lösung bestimmt werden. Die dafür in Frage kommende Modifikation wurde bereits unter A angegeben.

Zusammenfassung

Die Fe^{++} - und Fe^{+++} -Bestimmung mit Sulfosalicylsäure wurde nachgeprüft.

Es wurde gefunden, daß mit steigender $[\text{H}^+]$ die Farbintensität des Fe^{+++} in saurer Lösung abnimmt, daß jedoch erst bei $\text{pH} = 2,0$ anwesende P_2O_5 ohne Einfluß ist. Durch Zugabe von Citratpuffer wurde der Einfluß organischer Substanzen ausgeschaltet und eine konstante $[\text{H}^+]$ erzielt.

Es wurde gefunden, daß entgegen den Angaben von LAPIN und KILL Fe^{++} in saurer Lösung die Fe^{+++} -Färbung vertieft.

Es wurde eine Tabelle aufgestellt, mit deren Hilfe der dadurch bedingte Fehler rechnerisch ausgeglichen werden kann.

Auch die Eisenfärbung in alkalischer Lösung zeigte sich stark von der $[\text{H}^+]$ abhängig und war am tiefsten bei $\text{pH} = 12,0$.

Der störende Einfluß von Mn konnte nicht ausgeschaltet werden; es wurde empfohlen, bei Gegenwart von Mn auch die Gesamteisenbestimmung in saurer Lösung vorzunehmen.

Es wurden genaue Arbeitsvorschriften zur Herstellung des Reagenses und zur Ausführung der Fe^{++} - und Fe^{+++} -Bestimmungen angegeben.

Berlin-Lichterfelde, Landwirtschaftliche Versuchsstation.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. August 1933.

Komplexe Bromoverbindungen des Antimons

VON WALTER PETZOLD

Die bisher bekannten komplexen Bromoverbindungen des Antimons werden von den einfachen Antimonbromiden SbBr_3 , SbBr_4 und SbBr_5 abgeleitet und als Bromostibiate, -stibeate und -stibanate bezeichnet. Von den drei Grundkörpern ist nur der erste bekannt, die beiden anderen existieren, wie W. BILTZ und K. JEEP¹⁾ gezeigt haben, nicht.

Während einer Untersuchung der komplexen Bromoverbindungen des formal vierwertigen Arsens²⁾ wurden auch einige Bromoverbindungen des Antimons dargestellt; dabei hat sich gezeigt, daß dieses Gebiet noch keineswegs erschöpfend bearbeitet worden ist.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Darstellung kristallisierter Bromoverbindungen des Antimons, in denen dieses formal mehr als dreiwertig auftritt. Neben Verbindungen, die sich von den hypothetischen Grundkörpern SbBr_4 und SbBr_5 ableiten, wurden auch solche gefunden, denen die ebenfalls hypothetischen Körper Sb_2Br_9 , SbBr_6 und SbBr_7 zugrunde liegen.

Alle dargestellten Verbindungen werden leicht erhalten, wenn stark bromwasserstoffsäure Lösungen von Antimontribromid und einem organisch substituierten Ammoniumbromid mit Brom versetzt werden. Mit einem und demselben substituierten Ammoniumbromid wird in den meisten Fällen nur eine Verbindung³⁾ erhalten, auch dann, wenn die Mengenverhältnisse der Ausgangsstoffe und der Bromzusatz verändert werden.

I. SbBr_4 als Grundkörper

$[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_3\text{Sb}_2\text{Br}_{11}$ ist eine leuchtend karminrote, ausgezeichnet kristallisierende Substanz, deren Eigenschaften weitgehend denen der analog zusammengesetzten Arsenverbindung⁴⁾ gleichen. Sie kristallisiert vorwiegend in gleichmäßig sechseitig begrenzten Blättchen und

¹⁾ W. BILTZ u. K. JEEP, Z. anorg. u. allg. Chem. **162** (1927), 32.

²⁾ Vgl. W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 365.

³⁾ Eine Ausnahme macht Kollidiniumbromid, mit dem mehrere Verbindungen erhalten wurden.

⁴⁾ Vgl. W. PETZOLD, l. c.

kurzen Prismen. An der Luft ist sie vollkommen beständig. Ihre Löslichkeit in kalter konzentrierter Bromwasserstoffsäure ist gering, beim Erwärmen löst sie sich besser. Die rotbraunen Lösungen verlieren beim Verdünnen ihre Farbe. Wird die Substanz in Wasser eingetragen, so zersetzt sie sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von Antimon(3)-oxyd- und Antimon(5)-oxyd-hydraten.

Abweichend von der Arsenverbindung, die praktisch bei jeder Zusammenstellung der Komponenten in konzentrierter Bromwasserstoffsäure entsteht, ist ihr Existenzbereich insofern begrenzt, als sich bei großem Bromüberschuß (etwa der zehnfachen Menge der theoretisch erforderlichen) unterhalb 40—50° eine schwarze Substanz ausscheidet. Diese gehört zu einem Grundkörper, der mehr als 5 Atome Brom auf 1 Atom Antimon enthält. (Die sehr zersetzliche Substanz konnte nicht analysiert werden.)

In die Gruppe mit dem Grundkörper SbBr_4 gehören außerdem einige Verbindungen vom Typus R_2SbBr_6 . Es sind die von F. EPHRAIM und S. WEINBERG¹⁾ dargestellten schwarzen Substanzen $\text{H}_2\text{SbBr}_6 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (?) und $(\text{NH}_4)_2\text{SbBr}_6$, sowie das von R. F. WEINLAND und C. FEIGE²⁾ beschriebene Salz Rb_2SbBr_6 .

II. Sb_2Br_9 als Grundkörper

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_3\text{Sb}_2\text{Br}_{12}$ ist eine schwarze Substanz, die man mit Pyridiniumbromid unter denselben Bedingungen erhält, wie die oben beschriebene Verbindung mit Tetramethylammoniumbromid. Sie besitzt im Verhalten gegenüber Bromwasserstoffsäure und Wasser dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebene Tetramethylammoniumverbindung. Ihre Beständigkeit aber ist bei weitem geringer. Die Kristalle verlieren beim Liegen an der Luft bald ihren Glanz. Nach einiger Zeit macht sich die Bromabgabe bemerkbar; einzelne Partikel nehmen eine gelbe Farbe an. Allmählich wird die ganze Masse gelb. Das Zersetzungsprodukt ist ein Pyridiniumbromostibiat.

III. SbBr_5 als Grundkörper

Folgende Substanzen wurden erhalten:

- a) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{SbBr}_6$ (hydratisiert)
- b) $(\text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3)\text{SbBr}_6$ (hydratisiert)
- c) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{SbBr}_6$
- d) $[(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}]\text{SbBr}_6$
- e) $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{SbBr}_6$.

¹⁾ F. EPHRAIM u. S. WEINBERG, Ber. **42** (1909), 4447.

²⁾ R. F. WEINLAND u. C. FEIGE, Ber. **36** (1903), 244.

Die Verbindungen dieser Gruppe unterscheiden sich voneinander recht erheblich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Bromwasserstoffsäure. Diejenigen mit kleinen Kationen — $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]^+$, $(\text{HN} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH}_3)^+$ und Metallionen¹⁾ — sind in konzentrierter Säure ziemlich löslich. Die Dimethylammonium- und die Guanidiniumverbindung wurden erst bei Zusatz von konzentrierter Phosphorsäure ($d = 1,750$) aus den Lösungen der Komponenten erhalten. WEINLAND und FEIGE (l. c.) haben die sogenannte Hexabromostibanate der Metalle und die zugehörige Wasserstoffverbindung durch Verdunsten der Lösungen erhalten. Alle leicht löslichen Verbindungen kristallisieren mit Wasser.

Die Beständigkeit ändert sich ebenfalls in Abhängigkeit von der Größe der Kationen. Während die Guanidiniumverbindung innerhalb weniger Stunden vollkommen zu Bromostibiat zerfällt, behält die Dibrom-oxy-chinolinverbindung²⁾ ihre Farbe selbst bei tagelangem Liegen an der Luft.

In konzentrierter Bromwasserstoffsäure lösen sich alle Substanzen (die schwerlöslichen beim Erwärmen) mit rotbrauner Farbe. In Wasser werden sie in kurzer Zeit unter Abscheidung von Antimon(5)-oxydhydrat zersetzt.

Die Farbe der Verbindungen schwankt zwischen schwarz bei den leichter zersetzlichen und bordeauxrot bei den beständigeren Verbindungen.

IV. SbBr_6 als Grundkörper

Dargestellt wurden die Verbindungen:

- a) $[(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_2\text{SbBr}_8$
- b) $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Sb}_2\text{Br}_{15}$
- c) $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{SbBr}_7$.

¹⁾ R. F. WEINLAND u. C. FEIGE (l. c.) haben folgende Metallsalze dargestellt: $\text{LiSbBr}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{KSbBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)\text{SbBr}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $3\text{CsBr} \cdot 2\text{SbBr}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{BeBr}_2 \cdot 3\text{SbBr}_5 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $2\text{AlBr}_3 \cdot 5\text{SbBr}_5 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $3\text{SbBr}_5 \cdot \text{FeBr}_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, $2\text{SbBr}_5 \cdot \text{NiBr}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Ferner beschreiben sie die Verbindung $\text{HSbBr}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sämtliche Substanzen sind schwarz gefärbt. — F. EPHRAIM u. S. WEINBERG (l. c.) haben die ebenfalls schwarzen Verbindungen $2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2\text{Br} \cdot \text{SbBr}_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_2\text{Br} \cdot \text{SbBr}_5$ angegeben. — A. ROSENHEIM u. W. STELLMANN [Ber. **34** (1901), 3377] haben eine schwarze Pyridiniumverbindung $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_2\text{SbBr}_7$ dargestellt; ferner erwähnen sie eine Chinolinium- und eine Dimethylaniliniumverbindung analoger Zusammensetzung, die aber beide hellgelblich aussehen. Es ist unwahrscheinlich, daß diese beiden Substanzen hierher gehören. Man muß vielmehr annehmen, daß Stibiate vorgelegen haben. Analysen sind nicht angegeben.

²⁾ Die 5,7-Dibromoxychinoliniumverbindung wurde nicht analysiert. Da saure Lösungen der Substanz weder freies Brom enthalten, noch Brom verbrauchen, darf die Substanz in diese Gruppe eingeordnet werden.

Diese drei Substanzen besitzen Perbromideigenschaften. An der Luft geben sie in kurzer Zeit Brom ab. In verschlossenen Gefäßen sind sie vollkommen haltbar (innerhalb einer Zeit von 4 Monaten wurden nicht die geringsten Veränderungen wahrgenommen).

In konzentrierter Bromwasserstoffsäure lösen sie sich mit tiefrotbrauner Farbe; in Wasser zersetzen sie sich sofort unter Abscheidung von freiem Brom und von Antimon(5)-oxydhydrat.

Die Trimethylammoniumverbindung und die zweite Kollidiniumverbindung sind schwarz gefärbt, die erste Kollidiniumverbindung besitzt eine tiefviolettrote Farbe, die am ehesten mit der des Carbonatotetrammin-kobaltisulfats verglichen werden kann.

V. SbBr_7 als Grundkörper

Die Verbindung $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH})_2\text{SbBr}_9$ besitzt äußerlich dieselben Eigenschaften wie die unter IV. beschriebenen Substanzen. Eigenartigerweise fällt sie schon dann aus den Lösungen der Komponenten aus, wenn weniger als die Hälfte der theoretisch erforderlichen Menge an Brom zugegeben worden ist. Die Kristalle haben ein jodähnliches Aussehen. Mit 2,4-Lutidiniumbromid erhält man eine ebenso zusammengesetzte Verbindung von demselben Aussehen.

Die beschriebenen Bromoverbindungen des formal mehr als dreiwertigen Antimons bilden genetisch eine einheitliche Gruppe. Anzugliedern ist an diese noch die Gruppe der Bromoverbindungen des formal vierwertigen Arsens, deren einzelne Verbindungen in derselben Weise entstehen und die dieselben Eigenschaften haben.¹⁾

Über die Bildung der kristallisierten Phasen aus den Lösungen, mit denen sie sich in Sättigungsgleichgewichten befinden, gilt dasselbe, was in dieser Hinsicht in der Abhandlung über Chloro- und Bromoverbindungen des dreiwertigen Arsens gesagt worden ist.²⁾ Nur sind hier phasentheoretisch betrachtet die Verhältnisse durch das Hinzukommen der neuen Komponenten Brom erheblich komplizierter.

Über die Wertigkeit der Zentralatome in den festen Verbindungen, sowie in ihren stark bromwasserstoffsäuren Lösungen kann nur wenig Bestimmtes gesagt werden. Mit Sicherheit ist jedenfalls anzunehmen, daß in keinem Fall rein fünfwertiges Antimon vorhanden ist. Die vollständige Oxydation des dreiwertigen Arsens durch Brom läßt sich

¹⁾ W. PETZOLD, l. c.

²⁾ W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 355.

nur bis zu einer maximalen Säurekonzentration durchführen, die von W. MANCHOT und F. OBERHAUSER¹⁾ zu etwa 7,3-n (Salzsäure) angegeben wird. Bei dem verwandten Antimon dürfen ähnliche Grenzen der vollständigen Oxydierbarkeit durch Brom angenommen werden. In der 48%igen Bromwasserstoffsäure, die als Lösungsmittel dient, ist das Gleichgewicht $\text{Sb}^{3+} + \text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{Sb}^{5+} + 2\text{Br}^-$ wahrscheinlich weit nach links verschoben. Wenn sich trotzdem Verbindungen bilden, die scheinbar vom fünfwertigen Antimon abzuleiten sind, so kommt es daher, daß das Brom in den kristallisierten Verbindungen nicht gleichartig gebunden ist. Es ist vielmehr ein Teil davon perbromidartig gebunden. Dafür sprechen die Eigenschaften:

1. Die Farbe.

Stellt man gegenüber auf der einen Seite farblose Chlorostibiate und gelbe Bromostibiate, auf der anderen Seite farblose Chlorostibanate und schwarze bis dunkelviolettrote Bromoverbindungen analoger Zusammensetzung, so erkennt man ohne weiteres die Zusammengehörigkeit der ersten beiden Gruppen und die Wesensverschiedenheit der anderen beiden. Die Eigenfarbe des freien Broms tritt in den untersuchten Verbindungen um so mehr hervor, je höher der Bromgehalt ist: Karminrot bei scheinbar vierwertigen Zentralatomen, tiefschwarzes, jodähnliches Aussehen und metallischer Glanz bei den einwandfrei Perbromidstruktur besitzenden Verbindungen des Picoliniums und des Lutidiniums mit formal 7wertigem Antimon.

2. Die Beständigkeit.

Die leichte Bromabgabe, die sich bei den meisten der untersuchten Verbindungen findet, sowohl bei formal vierwertigen, als auch bei formal fünfwertigen Zentralatomen ist in ihrer Abhängigkeit von der Größe der Kationen eine charakteristische Eigenschaft der Perbromide.

3. Das Verhalten der Lösungen.

a) Stellt man wieder die Chlorostibanate und die analog zusammengesetzten Bromoverbindungen einander gegenüber, so findet man bei den ersten eine Dissoziation in wäßriger Lösung in Kationen und relativ beständige Hexachlorostibanationen, die als solche in charakteristischer Weise reagieren.²⁾ Bei den bromhaltigen Substanzen tritt mit Wasser momentan Zersetzung unter Abscheidung von Antimon(5)-oxydhydrat ein.

¹⁾ W. MANCHOT u. F. OBERHAUSER, Z. anorg. u. allg. Chem. **138** (1924), 357.

²⁾ R. F. WEINLAND u. H. SCHMID, Z. anorg. Chem. **44** (1905), 37.

b) In den stark sauren Lösungen von allen untersuchten Bromoverbindungen kann freies Brom nachgewiesen werden.

c) Die Tatsache, daß sich unter nahezu gleichen Ausgangsbedingungen vollkommen verschieden zusammengesetzte Verbindungen bilden können, wenn verschieden substituierte Ammoniumbromide benutzt werden, kann am einfachsten in der Weise gedeutet werden, daß sich Perbromidbrom in verschiedener Menge am Aufbau der Kristallgitter beteiligt. Die Anzahl der angelagerten Perbromid-Bromatome richtet sich bei den Antimonverbindungen nach der Größe der Kationen und erst in zweiter Linie nach der Bromkonzentration in der Lösung. — Bei den Arsenverbindungen wird nur ein Verbindungstypus ($R_3As_2Br_{11}$) beobachtet. Dies mag mit dem Größenunterschied des Arsen- und des Antimonions in Zusammenhang stehen. Offenbar sind beim Arsen die Möglichkeiten für die Entstehung stabiler Gitterkonfigurationen beschränkter.

Die untersuchten Substanzen stellen also zum Teil reine Perbromidverbindungen dar, zum anderen Teil wird man bei den beständigen Verbindungen Übergänge von reinen Bromosalzen zu Perbromiden anzunehmen haben.

Experimenteller Teil

A. Material

Die Ausgangsstoffe waren zum größten Teil dieselben, die in der Abhandlung über die Chloro- und Bromoverbindungen des dreiwertigen Arsens (l. c.) angegeben worden sind. Das Antimontribromid stammte von SCHERING-KAHLBAUM.

B. Darstellung der Verbindungen

Berechnete Mengen der Komponenten in der Größenordnung von 10—20 mMol werden in etwa 50 cm³ 48%iger Bromwasserstoffsäure ($d = 1,48$) aufgenommen. Ein etwa entstehender Niederschlag wird nicht beachtet. Dann wird etwas mehr als die berechnete Menge Brom zugefügt. Wenn sofort Fällungen eintreten, werden diese durch vorsichtiges Erhitzen wieder in Lösung gebracht und die heißen Lösungen langsamer Kristallisation überlassen. Die Verbindungen scheiden sich häufig zunächst in Form kleiner Tröpfchen aus, die dann bald zu größeren Kristallen erstarren. Die ausgeschiedenen Kristalle werden auf Glasfiltern scharf abgesaugt, dann auf Ton gepreßt und ein bis zwei Tage im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Wenn die ersten Fällungen beim Erhitzen nicht vollkommen in Lösung gegangen

sind, werden die Mutterlaugen zu weiterem Umkristallisieren benutzt. Tritt auch bei Eiskühlung keine Kristallisation ein, so werden die Lösungen mit demselben Volumen konzentrierter Phosphorsäure ($d = 1,750$) versetzt. Darauf scheiden sich sofort feinkristallinische Niederschläge ab, die in derselben Weise behandelt werden, wie die ohne diesen Zusatz erhaltenen. Nachteilig ist bei diesem Verfahren, daß die Phosphorsäure nicht vollständig entfernt werden kann, und daß sich infolgedessen der Wassergehalt der Verbindungen nicht einwandfrei ermitteln läßt.

C. Analysenverfahren

Die flüchtigen Basen wurden mit starker Kalilauge in n/10-Salzsäure destilliert und der Überschuß der Säure mit n/10-Kalilauge zurückgemessen (Methylrot als Indikator). Bei den nicht flüchtigen Basen wurde der Stickstoff durch Verbrennung nach DUMAS bestimmt. Die Methode wurde in der früher beschriebenen Weise modifiziert.¹⁾

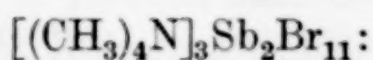
Das Antimon wurde durch Titration mit n/10-Bromatlösung (Fuchsin als Indikator) bestimmt. Fünfwertiges Antimon wurde durch Einleiten von Schwefeldioxyd reduziert, der Überschuß des Reduktionsmittels verkocht und die Lösung dann titriert. In der Verbindung mit formal vierwertigem Antimon wurden aus verschiedenen Einwaagen das dreiwertige und das fünfwertige getrennt bestimmt.

Die Bestimmung des in wäßriger Lösung gebunden vorliegenden Broms wurde gravimetrisch durch Fällung mit Silbernitrat vorgenommen. Die Substanzen wurden zunächst in angesäuerter Seignettesalzlösung vollständig gelöst. Soweit es sich um Verbindungen handelte, die in wäßriger Lösung freies Brom abgeben, wurden diese in Seignettesalzlösungen eingetragen, die mit reichlichen Mengen an schwefliger Säure versetzt waren. Das Brom wurde darin sofort zu Bromion reduziert. Zur Bestimmung des in wäßriger Lösung frei werdenden Broms wurden besondere Einwaagen in gemessene Mengen von n/10-arseniger Säure eingetragen und die Kolben sofort verschlossen; nach vollständiger Zersetzung der Substanz wurde der Überschuß der arsenigen Säure mit n/10-Bromatlösung zurückgemessen.

D. Die einzelnen Verbindungen

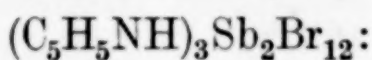
Vorbemerkung: Bei den Angaben der Zusammensetzungen der Verbindungen wird das Perbromidbrom, daß beim Lösen der Substanzen in angesäuertem Wasser frei wird, als Perbrom bezeichnet.

¹⁾ W. PETZOLD, Z. anorg. u. allg. Chem. **214** (1933), 360.

I. Grundkörper SbBr_4 .Je 10 mMol $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ und SbBr_3 in1. 40 cm³ Bromwasserstoffsäure,2. 30 cm³ Bromwasserstoffsäure und 10 cm³ Wasser mit je 10 mMol Brom versetzt; 1. 4,1 g, 2. 4,4 g Ausbeute.

Karminrot, etwas heller als die entsprechende Arsenverbindung.

$(\text{CH}_3)_4\text{N}$	Ber.: 16,53%	Gef.: 1. 15,82%	2. 16,41%	1. 2,94	2. 2,96 Atome
Sb	18,11%	18,12%	18,21%	2,00	2,00 „
Sb^{III}	—	9,72%	9,84%		
Br	65,36%	65,35%	65,20%	11,00	10,92 „
	100,00%	99,29%	99,82%		

II. Grundkörper Sb_2Br_9 .1. 15 mMol Pyridin und 10 mMol SbBr_3 in 30 cm³ Bromwasserstoffsäure und 5 cm³ Wasser mit 15 mMol Brom versetzt; lange, schwarze Nadeln; 3,4 g Ausbeute.2. Ähnlich wie 1. hergestellte uneinheitliche Substanz aus 20 cm³ Bromwasserstoffsäure umkristallisiert; schwarze, in dünnen Schichten braun bis olivfarbene Blättchen.

$\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}$	Ber.: 16,65%	Gef.: 1. 16,61%	2. 16,68%	1. 3,01	2. 3,02 Atome
Sb	16,88%	16,80%	16,76%	2,00	2,00 „
Br	66,47%	66,51%	66,30%	12,06	12,04 „
	100,00%	99,92%	99,74%		

III. Grundkörper SbBr_5 .a) $[(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2]\text{SbBr}_6$ (hydratisiert):Je 12 mMol $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2\text{Cl}$ und SbBr_3 in 20 cm³ Bromwasserstoffsäure und 10 cm³ Wasser mit 25 mMol Brom versetzt; kristallisiert erst nach Zugabe von 10 cm³ Phosphorsäure ($d = 1,750$); schwarze, im Mikroskop granatroten erscheinende, wohlausgebildete Kristalle, die leicht Brom abgeben.

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$	Ber.: 7,12%	6,92%	Gef.: 1. 6,91%	2. 6,82%	1. 1,00	2. 1,00 Atome
Sb	18,81%	18,30%	18,24%	17,82%	1,00	1,00 „
Br	74,07%	72,07%	70,31%	69,79%	5,87	5,97 „
1 H ₂ O	—	2,71%				
	100,00%	100,00%				

b) $(\text{C}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{NH}_3)\text{SbBr}_6$ (hydratisiert):Je 15 mMol Guanidiniumcarbonat und SbBr_3 in 20 cm³ Bromwasserstoffsäure und 10 cm³ Wasser mit 35 mMol Brom versetzt; kristallisiert nach Zugabe von 20 cm³ Phosphorsäure ($d = 1,750$);

9,4 g Ausbeute; verhältnismäßig große schwarze, etwas rotstichige Kristalle.

$C \cdot NH \cdot NH_2 \cdot NH_3$	Ber.: 9,08%	Gef.: 8,43%	1,02 Atome
Sb	18,41%	16,80%	1,00 „
Br	72,51%	65,95%	5,98 „
	100,00%	91,18%	

Wird die Differenz gegen 100% auf Wasser berechnet, so ergeben sich auf 1 Salzmolekül 3,55 Moleküle Wasser.

c) $[(C_2H_5)_3NH]SbBr_6$:

Je 10 mMol $(C_2H_5)_3N$ und $SbBr_3$ in 30 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 20 mMol Brom versetzt; schwarze, etwas rotstichige Kristalle, die im Mikroskop granatroten aussehen.

$(C_2H_5)_3NH$	Ber.: 14,52%	Gef.: 14,33%	0,99 Atome
Sb	17,31%	17,27%	1,00 „
Br	68,17%	68,11%	6,01 „
	100,00%	99,71%	

d) $[(C_2H_5)_4N]SbBr_6$:

1. Je 10 mMol $(C_2H_5)_4NBr$ und $SbBr_3$ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 10 mMol Brom versetzt; aus der tiefrotbraunen heißen Lösung fallen bordeauxrote Kristalle aus, vorwiegend sind es einfache Pyramiden; 5,3 g Ausbeute.

2. Die blaßgelbe Mutterlauge von 1. gibt auf Zusatz von weiterem Brom noch 1,8 g Kristalle derselben Beschaffenheit.

$(CH_3)_4N$	Ber.: 17,80%	Gef.: 1. 17,13%	2. 17,39%	1. 0,96 Atome	2. 0,97 Atome
Sb	16,64%	16,65%	16,82%	1,00 „	1,00 „
Br	65,56%	65,58%	65,69%	6,00 „	5,95 „
	100,00%	99,36%	99,90%		

e) $[C_5H_2(CH_3)_3NH]SbBr_6$:

15 mMol Kollidin (2,4,6) und 10 mMol $SbBr_3$ in 20 cm³ Bromwasserstoffsäure und 20 cm³ Wasser mit 35 mMol Brom versetzt; ziemlich beständige rotschwarze kurze Prismen; 7,4 g Ausbeute.

$C_5H_2(CH_3)_3NH$	Ber.: 16,89%	Gef.: 16,85%	1,00 Atome
Sb	16,83%	16,79%	1,00 „
Br	66,28%	65,83%	5,97 „
	100,00%	99,47%	

IV. Grundkörper $SbBr_6$.

a) $[(CH_3)_3NH]_2SbBr_8$:

1. Je 10 mMol $(CH_3)_3NHCl$ und $SbBr_3$ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 35 mMol Brom versetzt; tiefschwarze Nadeln; 5,1 g Ausbeute.

2. Zwei in ähnlicher Weise hergestellte Verbindungen uneinheitlicher Zusammensetzung unter Zusatz von etwas Brom aus Bromwasserstoffsäure umkristallisiert; schwarze Nadeln wie 1.

$(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	Ber.: 13,64%	Gef.: 1. 13,61%	2. 13,74%	1. 1,98	2. 1,99 Atome
Sb	13,82%	13,95%	13,99%	1,00	1,00 „
Br	72,54%	72,41%	72,48%	7,91	7,90 „
	100,00%	99,97%	100,21%		
Perbrom	9,07%		8,41%		0,92 „

b) $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}]_3\text{Sb}_2\text{Br}_{15}$:

1. Je 10 mMol Kollidin (2,4,6) und SbBr_3 in 30 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 25 mMol Brom versetzt; mikroskopisch rote bis dunkelrote, anscheinend rechteckige Tafeln, makroskopisch tief violettrot; die ziemlich beständige Substanz entsteht auch bei unzureichendem Bromzusatz.

2. 15 mMol Collidin und 10 mMol SbBr_3 in 30 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 35 mMol Brom versetzt; 7,3 g Ausbeute.

$\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	Ber.: 20,27%	Gef.: 1. 20,24%	2. 20,14%	1. 3,00	2. 2,96 Atome
Sb	13,46%	13,43%	13,57%	2,00	2,00 „
Br	66,27%	66,20%	66,26%	15,02	14,88 „
	100,00%	99,87%	99,97%		
Perbrom	8,84%	8,94%	8,79%	2,02	1,97 „

c) $[\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}]\text{SbBr}_7$:

Je 10 mMol Kollidin (2,4,6) und SbBr_3 in 30 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 45 mMol Brom versetzt; schwarze Kristalle, nicht ganz rein (einige Körnchen rotstichiger Substanz waren zu erkennen). Die Verbindung wurde nur einmal erhalten; 6,2 g Ausbeute.

$\text{C}_5\text{H}_2(\text{CH}_3)_3\text{NH}$	Ber.: 15,20%	Gef.: 15,54%	1,00 Atome
Sb	15,16%	15,45%	1,00 „
Br	69,64%	68,89%	6,79 „
	100,00%	99,88%	
Perbrom	9,95%	7,77%	0,77 „

V. Grundkörper SbBr_7 .

a) $(\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH})_2\text{SbBr}_9$ (α -Picoliniumverbindung):

10 mMol α -Picolin und 5 mMol SbBr_3 in 25 cm³ Bromwasserstoff mit 25 mMol Brom versetzt; kompliziert gebaute, mikroskopisch dunkelrote Kristalle; 4,5 g Ausbeute.

$\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{NH}$	Ber.: 18,28%	Gef.: 18,44%	2,03 Atome
Sb	11,83%	11,78%	1,00 „
Br	69,89%	70,02%	9,05 „
	100,00%	100,24%	
Perbrom	15,53%	15,27%	1,97 „

b) $(C_5H_4CH_3NH)_2SbBr_9$ (β -Picoliniumverbindung):

Die β -Picoliniumverbindung hat dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Aussehen wie die α -Picoliniumverbindung. Bei der Darstellung zeigte sich, daß beide Substanzen auch dann entstehen, wenn der Bromzusatz weit unter der theoretisch erforderlichen Menge gehalten wird. Die anfallenden Kristalle sind dann zwar nicht ganz rein, sie enthalten jedoch insgesamt mehr als 8 Atome Brom in einem Molekül der Verbindung.

1. Je 10 mMol β -Picolin und $SbBr_3$ in 40 cm³ Bromwasserstoffsäure mit 10 mMol Brom versetzt; schwarze, mikroskopisch braunrot erscheinende Stäbchen, die oft kreuzförmig verwachsen sind.

2. Mutterlauge von 1. mit 10 mMol Brom versetzt; Kristalle vom selben Habitus.

3. Mutterlauge von 2. mit 25 mMol Brom versetzt; mikroskopisch rot erscheinende, stern- und federförmige Aggregate.

4. Zur Mutterlauge von 3. 10 mMol β -Picolin und 35 mMol Brom; graphitartige Schuppen, mikroskopisches Aussehen wie bei 3.

	Ber. in %	Gef. in %				Gef. in Atomen			
		1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
$C_5H_4CH_3NH$	18,28	—	—	—	18,05	—	—	—	1,99
Sb	11,83	12,09	12,13	11,90	11,75	1,00	1,00	1,00	1,00
Br	69,89	69,29	69,17	69,41	69,49	8,73	8,72	8,75	9,05
	100,00	—	—	—	99,29	—	—	—	—
Perbrom	15,53	—	13,94	14,27	15,09	—	—	—	1,96

Zusammenfassung

Zusammenfassend sind die dargestellten Verbindungen noch einmal in einer tabellarischen Übersicht aufgeführt.

Grundkörper	Typus	Kationen
$SbBr_4$	$R_3Sb_2Br_{11}$	R = Tetramethylammonium
Sb_2Br_9	$R_3Sb_2Br_{12}$	R = Pyridinium
$SbBr_5$	$RSbBr_6$	R = Dimethylammonium, Guanidinium, Triäthylammonium, Tetraäthylammonium, 2,4,6-Kollidinium, 5,7-Dibromoxychinolinium.
$SbBr_6$	R_2SbBr_8	R = Trimethylammonium
	$R_3Sb_2Br_{15}$	R = 2,4,6-Kollidinium
	$RSbBr_7$	R = 2,4,6-Kollidinium
$SbBr_7$	R_2SbBr_9	R = α -Picolinium, β -Picolinium, 2,4-Lutidinium

Herrn Prof. Dr. A. SIEVERTS und Herrn Priv.-Doz. Dr. K. GLEU spreche ich für ihr lebhaftes Interesse und ihre wertvollen Ratschläge meinen besten Dank aus.

Jena, Chemisches Institut der Universität. 1. September 1933.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. September 1933.

Das reziproke Salzpaar $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KCl} \rightleftharpoons 2\text{KNO}_3 + \text{CaCl}_2$ bei -10°C

Von I. KRITSCHESKI und R. K. IZKOWITSCH

Mit einer Figur im Text

Die Herstellung von Kaliumnitrat aus Calciumnitrat und Kaliumchlorid war Gegenstand zahlreicher Patente¹⁾; dagegen wurden die Gleichgewichtsbedingungen in wäßrigen Lösungen dieser Salze bisher nur von BARBAUDY²⁾ bei 30°C untersucht. Da die Ausbeuten von Kaliumnitrat bei dieser Temperatur für technische Zwecke zu niedrig sind, so haben wir die Isotherme bei -10° untersucht, wo höhere Ausbeuten an Kaliumnitrat zu erwarten sind.

Die Löslichkeitsmessungen wurden in einem doppelwandigen Thermostat (der Zwischenraum zwischen den Wänden war mit Sägespänen ausgefüllt) ausgeführt. Die nötige Temperatur von -10° wurde mit Hilfe eines Gemisches von Eis und Kochsalz bis $\pm 0,1^\circ$ eingehalten.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes, wozu man gewöhnlich einige Stunden umrühren mußte, wurde die Zusammensetzung der gesättigten Lösung bestimmt, und zwar Cl^- volumetrisch nach VOLHARD, NO_3^- durch Reduktion mit DEVARD'scher Legierung mit nachfolgender Destillation des Ammoniaks nach KJELDAL, Ca^{++} durch Fällung mit Ammoniumoxalat und Titration des Calciumoxalates mit 0,1 n-Permanganatlösung und K^+ aus der Differenz.

Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1 und graphisch nach der Methode von LOEWENHERZ in Fig. 1 zusammengestellt.

Die Löslichkeit des Kaliumnitrates fehlt in der Tabelle 1, da dessen Eutektikum über -10° liegt.

Die Auswertung unserer Daten zeigt, daß die maximale Ausbeute an Kaliumnitrat 74,5% von der angeführten Menge des Calciumnitrates beträgt. Um diese Ausbeute zu erreichen, muß die Zusammensetzung der Mutterlaugen nach der Kristallisation des Kaliumnitrates dem Punkte P_1 entsprechen, d. h. die Lösung muß außer

¹⁾ BRÄUER u. D'ANS, Fortschritte in der anorg. Chemie.

²⁾ BARBAUDY, Rec. Trav. Pays-Bas 42 (1923), 638.

Tabelle 1

	Bodenkörper	Zusammensetzung der flüssigen Phase in g-Äquivalenten pro 1000 g H ₂ O			
		KCl	1/2 CaCl ₂	1/2 Ca(NO ₃) ₂	KNO ₃
A	KCl	3,205 ¹⁾			
B	CaCl ₂ ·6H ₂ O		10,81 ¹⁾		
C	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O			10,94 ¹⁾	
D	KCl + KNO ₃	3,314			0,575
E	CaCl ₂ ·6H ₂ O + Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O		8,923	8,254	
F	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O + KNO ₃			13,192	2,571
G	CaCl ₂ ·6H ₂ O + KCl	0,715	7,595		
P ₁	KNO ₃ + KCl + CaCl ₂ ·6H ₂ O	0,306	6,353		1,616
P ₂	KNO ₃ + Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O + CaCl ₂ ·6H ₂ O		7,040	7,208	2,985

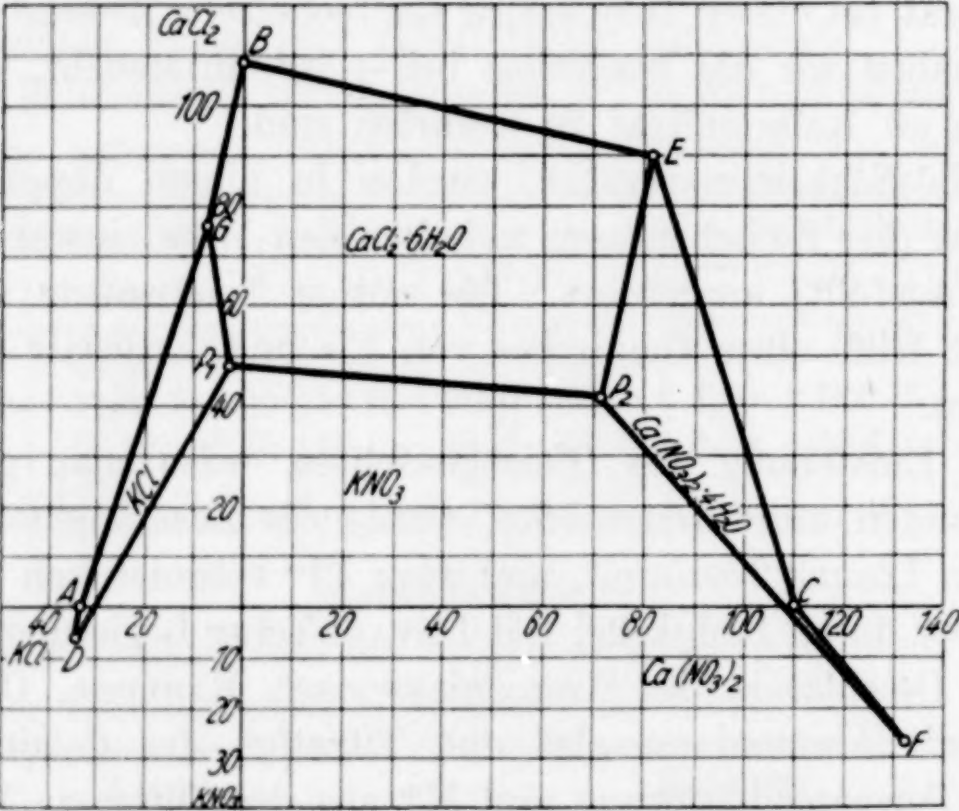


Fig. 1

an Kaliumnitrat auch an Kaliumchlorid und an Calciumchlorid gesättigt sein. Dieser Umstand, sowie auch die nicht sehr hohe Ausbeute an Kaliumnitrat führen zu dem Schluß, daß die Herstellung von Kaliumnitrat aus Calciumnitrat und Kaliumchlorid bei -10°C im Gegensatz zu der Patentliteratur nicht wirtschaftlich sein kann.

¹⁾ Vgl. SEIDELL, Solubilities.

Moskau, Institut für Stickstoff, Salzabteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. August 1933.

Zur Kenntnis des dreiwertigen Mangans. VIII.¹⁾

Die Frage nach der Bestimmung des wahren MnO_2 -Gehaltes im Braunstein durch thermischen Abbau zu Mn_2O_3

VON WALTER FRANKE UND ALFRED FREITAG

Um in Gemischen der drei in Frage kommenden höheren Oxyde des Mangans: MnO_2 , Mn_2O_3 und Mn_3O_4 den Gehalt an MnO_2 eindeutig festzustellen, reichen die üblichen analytischen Verfahren: Bestimmung des aktiven Sauerstoffs und des Gesamtmengehaltes nicht aus. Von R. KANTERS²⁾ wurde vorgeschlagen, das MnO_2 durch Erhitzen in Mn_2O_3 überzuführen und den Gehalt eines Oxydgemisches an der Verbindung MnO_2 aus dem Sauerstoffverlust zu berechnen. Die Erscheinung, daß die Oxyde des Mangans bei höherer Temperatur Sauerstoff abgeben und vom MnO_2 her die Zerfallsreihe MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 - MnO durchlaufen wird, war schon mehrfach untersucht worden.³⁾ Daß die Angaben über die Zerfallstemperaturen erheblich voneinander abwichen, erklärte man damit, daß Substanzen verschiedener Darstellungsmethoden und infolgedessen auch mit Unterschieden in der Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit benutzt worden waren. KANTERS fand, daß die von ihm aus Manganonitrat durch Erhitzen oder aus Kaliumpermanganat und Schwefeldioxyd erhaltenen Mangandioxydpräparate nach 6 bis 8stündigem Erhitzen auf 600—650° quantitativ in Mn_2O_3 übergegangen waren, und daß die weitere Umwandlung in Mn_3O_4 erst nach Erhöhung der Temperatur auf 1000° einsetzte und dann nach 2 Stunden beendet war.

Von C. DROTSCHMANN wurde geprüft⁴⁾, ob dieses Verfahren zur Bestimmung des wahren MnO_2 -Gehaltes im Naturbraunstein geeignet ist. In der untersuchten Probe waren an Beimengungen 1,3% Eisenoxyd und kohlenstoffhaltige Verbindungen und 1,9% Wasser enthalten, die beim Glühverlust sinngemäß in Rechnung

¹⁾ VII. Mitt.: JUL. MEYER u. R. KANTERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 185 (1930), 177.

²⁾ R. KANTERS, Dissertation Breslau 1930.

³⁾ R. J. MEYER u. K. RÖTTERS, Z. anorg. Chem. 57 (1908), 104.

⁴⁾ C. DROTSCHMANN, Chem.-Ztg. 56 (1932), 234.

gesetzt wurden. Es wurde gefunden, daß der Zerfall bereits unterhalb 600° über Mn_2O_3 hinausgeht und nach wiederholtem Glühen bei dieser Temperatur keine Gewichtskonstanz erreicht wurde. Das trat erst bei Steigerung auf 800° ein, doch war da bereits alles in Mn_3O_4 übergegangen. Damit verlor die Bestimmung wegen der gleichzeitigen Umwandlung von MnO_2 und Mn_2O_3 in Mn_3O_4 ihre Einfachheit. Zur Auswertung hat DROTSCHMANN ein Diagramm berechnet, aus dem aus dem Wert für den Glühverlust und dem titrimetrisch bestimmten Gehalt an aktivem Sauerstoff der wahre MnO_2 -Gehalt abzulesen ist.

Aus der Untersuchung an Naturbraunstein ist nicht ersichtlich, worauf das andersartige Verhalten im Gange der Zersetzung zurückzuführen ist. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, wie sich Kunstbraunsteine, die oft sehr hohen Wassergehalt und wechselnde Mengen Alkali, Sulfat, Eisenoxyd und Kieselsäure haben, verhalten.

Zur Verfügung standen die Kunstbraunsteine Elbanit, Riedel K17 und Merck Nr. 59, 60 und 61.¹⁾ Der durch Umsetzung mit Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung ermittelte Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde in MnO_2 umgerechnet, außerdem wurde der Gesamtgehalt an Mangan als Pyrophosphat bestimmt. An Beimengungen enthielt „Elbanit“ 0,1% SiO_2 , „Riedel K 17“ 1,4% SiO_2 , 0,15% Fe_2O_3 und 0,3% SO_4 . Die Proben von MERCK enthielten außer Kieselsäure und Eisenoxyd in etwa den gleichen Mengen noch Kalium und SO_4 bis zu 5%. Der Wassergehalt lag zwischen 5 und 13%. Davon geht beim Trocknen bei 125 und 250° nur ein Teil fort. Eine Probe, die nach der Analyse 7,2% Wasser enthielt, verlor bei 250° nach 3 Stunden 3,5%, nach weiteren zweimal 10 Stunden stieg der Verlust auf 3,6 und 3,65%.

Zum Abbau wurden die Substanzen im getrockneten Luftstrom in einem Schiffchen aus unglasiertem Porzellan in einem elektrischen Ofen erhitzt. Es wurde 4 Stunden im Ofen belassen, nach einer Stunde Stehen im Exsikkator gewogen und zur Kontrolle noch 2 Stunden geglüht. Danach wurde alsbald analysiert. Die Gewichtsabnahmen bei der 2. Wägung betrugen noch etwa 1–1,5% des Gesamtglühverlustes. In einigen Versuchen über längere Zeiten sollte untersucht werden, ob die erhaltenen Werte die endgültigen Gleichgewichtswerte darstellen oder ihnen zumindest hinreichend nahe kommen. Die Glühverluste betrugen beispielsweise bei 1070° nach 4 Stunden 18,9% und stiegen nach weiteren 2 und 4 Stunden

¹⁾ Wir danken den Firmen E. Merck und I. D. Riedel verbindlichst für diese Präparate.

auf 19,1 und 19,16%; bei 800° nach 4 Stunden 12,0 und weiteren zweimal 2 Stunden 12,03 und 12,05%. Bei zweimaligem Erhitzen wird also zugunsten rascheren Arbeitens ein geringer Fehler begangen.

Zunächst wurde das Verhalten des Kunstbraunsteins Elbanit untersucht. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse eingetragen. Der durch Titration gefundene Gehalt an aktivem Sauerstoff wurde formal in MnO_2 umgerechnet und daraus der Gehalt an Mn^4 berechnet. Aus der Differenz von Mn^4 und Gesamtmangan ergab sich der Gehalt an Mn^2 und daraus der an MnO . Durch Addition der Gehalte an MnO_2 und MnO ergibt sich die Summe an Oxyd, der Rest zu 100 ist nach Anrechnung der Verunreinigungen Wasser. Aus dem Gesamtmanganwert und der Summe der Oxyde wurde die Durchschnittsformel MnO_x des Bodenkörpers berechnet.

Tabelle 1
Kunstbraunstein Elbanit

	Gefunden		Berechnet			Formel MnO_x	Summe an Oxyd	H_2O
	Mn	MnO_2	Mn^4	Mn^2	MnO			
lufttrocken	56,8	81,0	51,1	5,7	7,3	1,91	88,3	11,6
125°	59,7	85,5	54,0	5,7	7,3	1,90	92,8	7,1
280	61,0	85,0	53,7	7,3	9,4	1,88	94,4	5,5
420	61,8	82,7	52,3	9,5	12,3	1,84	95,0	4,9
580	63,7	67,8	42,8	20,9	27,0	1,67	94,8	5,1
735	64,2	65,7	41,5	22,7	29,3	1,64	95,0	4,9
855	68,7	45,0	28,4	40,4	52,0	1,42	97,0	2,9
950	70,6	42,4	26,8	43,8	56,6	1,38	99,0	0,9
1090	72,0	38,6	24,4	47,6	61,5	1,33	100,1	—

Die Substanz machte beim Erhitzen eine zweifache Veränderung durch: sie verlor Sauerstoff und Wasser. Der Gang des Sauerstoffverlustes ist aus der Veränderung der Formel leicht zu erkennen. Er setzt bereits bei 280° ein und steigt stetig. Die Zusammensetzung Mn_2O_3 war bei 735° noch nicht erreicht, wurde aber in den folgenden 120° durchschritten. Der Abbau ging allmählich weiter, bis bei 1090° reines Mn_3O_4 erhalten wurde. Von ihrem hohen Wassergehalt von fast 12% verlor die Substanz mehr als die Hälfte unterhalb 280°. Der verbliebene Anteil ging bei Temperatursteigerung nur ganz allmählich fort, wie schon mehrfach bei Systemen von Oxyd und Wasser festgestellt wurde.¹⁾ Wesentlich an dieser Beobachtungsreihe war, daß nur in einem engen Temperaturbereich ein Bodenkörper von der Zusammensetzung Mn_2O_3 vorlag, der aber noch über 3% Wasser enthielt.

¹⁾ z. B. G. HÜTTIG u. A. ARBES, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 406.

Tabelle 2
Temperatur und x der Bodenkörperformel MnO_x

	lufttrocken	125°	250°	800°	1050—1100°
Nr. 1 Elbanit	1,91	1,90	1,88	1,42	1,33
Nr. 2 Riedel K 17	1,97	1,97	1,97	1,51	1,34
Nr. 3 Merck 59	1,97	1,96	1,96	1,53	1,33
Nr. 4 Merck 60	1,93	1,92	1,91	1,45	1,34
Nr. 5 Merck 61	1,91	1,92	1,90	1,44	1,35

Wir untersuchten daraufhin bei den übrigen 4 Proben nur noch die Zusammensetzung der Glühprodukte bei 800° und 1050°. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Über 1000° wurde in jedem Falle Mn_3O_4 erhalten. Bei 800° war die Oxydformel von zwei Proben recht genau Mn_2O_3 , während die übrigen bereits weiter abgebaut waren. Sicher ist, daß in den untersuchten Fällen der Gang des Abbaues von der Art und Menge der Verunreinigungen unabhängig ist. Wesentlich ist die Feststellung, daß bei 800° alle Proben noch Wasser enthielten, und zwar zwischen 0,7 und 3,0%; wenn auch bei Sauerstoff- und Wasserabgabe nicht der gleiche Gang gefunden wurde, so darf doch vermutet werden, daß beide von der Korngröße und Oberflächenbeschaffenheit, also von der Entstehungsgeschichte des Braunsteins abhängig sind, daß die Gründe für die Verschiedenheiten, die hier auftreten, die gleichen sind wie für die unterschiedlichen Angaben aus früheren Dissoziationsmessungen an Manganoxiden.

Bei neuesten Untersuchungen über das System Mangan-Sauerstoff fanden SIMON und FÉHER¹⁾ beim isobaren Abbau von wasserfreiem MnO_2 , daß der allmähliche Übergang in Mn_2O_3 bei 612°, der weitere in Mn_3O_4 etwa bei 1100° vollständig ist. Bei isothermen Dissoziationsmessungen erhielt F. KRÜLL²⁾ aus wasserfreiem, gesiebttem MnO_2 bei 600° in 2 Stunden Mn_2O_3 und daraus oberhalb 900° weitere Zersetzung, die bei 1000° in 2—2½ Stunden zu Mn_3O_4 führte. Diese Ergebnisse sind eine Bestätigung der Befunde von R. KANTERS. Übereinstimmend damit ist aus unserer Untersuchung, daß Mn_3O_4 bei 1050 bis 1100° erhalten wird, abweichend der Übergang von MnO_2 in Mn_2O_3 , der bei wechselnder Temperatur eintritt. Da außerdem kein wasserfreies Oxyd entsteht, ist die Bestimmung des MnO_2 -Gehaltes durch thermischen Abbau nicht möglich.

¹⁾ A. SIMON u. F. FÉHER, Z. Elektrochem. 38 (1932), 137.

²⁾ F. KRÜLL, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 134; dort auch eine Zusammenstellung der früheren Literatur.

Unter der vereinfachenden Voraussetzung, daß im Braunstein nicht alle drei höheren Oxyde, sondern neben MnO_2 nur noch Mn_2O_3 vorhanden ist, hat DROTSCHMANN ein erheblich bequemerer Bestimmungsverfahren zur Kontrolle seines aus dem Glühverlust berechneten MnO_2 -Wertes benutzt. Er machte von der Tatsache Gebrauch, daß Mn_2O_3 durch 10%ige Schwefelsäure quantitativ in ungelöst bleibendes MnO_2 und Manganosalz zerlegt wird¹⁾ und konnte nunmehr aus der Menge des gelösten Mangans die im Braunstein vorhandene Menge Mn_2O_3 feststellen. Danach ließ sich der aus dem Gehalt an aktivem Sauerstoff errechnete formale MnO_2 -Wert in den wahren MnO_2 -Wert verbessern. Wir prüften nach diesem Verfahren auch bei unseren Proben und erhielten, wenn wir 0,5 g 30 Minuten lang mit 150 cm³ 10%iger Schwefelsäure im Sieden hielten, niedrigere Werte an Mn^{2+} , als aus der Differenz $\text{Mn}_{\text{gesamt}} - \text{Mn}^{4+}$ der Vollanalysen errechnet wurde. Der Fehler liegt bei einmaligem Auskochen zwischen 20 und 50%. Da nach den bisherigen Erfahrungen die Umsetzung mit Schwefelsäure ohne Zweifel quantitative Zerlegung ergibt, kann die zu geringe Menge an gelöstem Mn^{2+} nur dadurch verursacht sein, daß der fehlende Anteil am ungelöst verbliebenen MnO_2 durch Adsorption festgehalten wird. Die starke Adsorptionsfähigkeit des gefällten Mangandioxyds, das ja im Kunstbraunstein vorliegt, ist vielfach bekannt. So ist bei der Titration von Mangan mit Kaliumpermanganat vorgeschrieben, in Gegenwart von reichlich Zink- oder Kaliumsalz zu arbeiten, damit keine Manganoionen infolge Adsorption der Bestimmung entgehen.²⁾ Wir erhielten bei einem Ansatz zur Darstellung von MnO_2 aus Manganosalz und Kaliumpermanganat nach SARKAR und DHAR³⁾ stets Produkte, die 5–7% Mn^{2+} enthielten. Durch zweimaliges, zweistündiges Kochen mit 10%iger Schwefelsäure ging der Gehalt nur auf 3,5–4% herunter. Nach Versuchen von W. BILTZ und O. RAHLFS⁴⁾ erhält man nur bei Ansätzen von wenigen Gramm Substanz wirklich reines Oxyd des vierwertigen Mangans, das aber bis 7% Alkali enthalten kann. Daß die Einwirkung von Schwefelsäure quantitativ geht, konnten wir an geglühten Manganoxiden erneut bestätigen. Die Fehlermöglichkeit liegt also in der starken Adsorptionsfähigkeit der Substanzen begründet.

¹⁾ JUL. MEYER u. R. NERLICH, Z. anorg. u. allg. Chem. **126** (1921), 129.

²⁾ H. u. W. BILTZ, Ausführung quantitativer Analysen, Leipzig 1930, S. 275.

³⁾ P. B. SARKAR u. N. R. DHAR, Z. anorg. u. allg. Chem. **121** (1922), 135.

⁴⁾ Nachr. Ges. Wiss. Göttingen Nr. 4, (1930) S. 189.

Mit Sicherheit ergibt sich für das Verhalten sämtlicher Brausteinsorten, daß beim Erhitzen auf 1100° wasserfreies Mn_3O_4 erhalten wird. Für den Übergang von MnO_2 nach Mn_2O_3 besteht kein allgemein zutreffender Temperaturpunkt. Die Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure, die bei geglühten Manganoxiden quantitative Zerlegung bewirkt, gibt, auf Braunstein angewendet, unzuverlässige Resultate.

Damit entfällt die Möglichkeit, eine allgemein gültige Vorschrift zur Feststellung des wahren MnO_2 -Gehalts im Braunstein zu geben. Man sollte aber zur Beurteilung eines Brausteins neben dem Gehalt an aktivem Sauerstoff, der auch als „formaler“ MnO_2 -Gehalt ausgedrückt werden kann, noch den Gesamtmanganwert vorlegen, um den (formalen) Gehalt an Mn^{2+} errechnen zu können und dadurch einen Hinweis auf die Wertminderung für bestimmte technische Verwendungszwecke zu haben.

Herrn Prof. Dr. JUL. MEYER sagen wir für die Stellung des Themas und das fördernde Interesse an dieser Arbeit unseren besten Dank.

Breslau, Chemisches Institut der Universität, Anorganisches Abteilung.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. September 1933.

Rheniumtribromid

Von HARRO HAGEN und ADOLF SIEVERTS

Als vor kurzem die Monographie über das Rhenium¹⁾ von I. und W. NODDACK erschien, waren wir mit Versuchen über die Einwirkung von Brom- und Joddampf auf metallisches Rhenium beschäftigt.²⁾ Da I. und W. NODDACK angeben, daß sie bei der Einwirkung von HBr auf Re_2O_3 und beim Erhitzen von metallischem Rhenium in Bromdampf ein dunkelrotes Tribromid des Rheniums erhielten, und eine Arbeit über die Halogenide des Rheniums ankündigen, haben wir unsere Versuche abgebrochen und teilen im folgenden nur die bisher gewonnenen Ergebnisse mit.

Läßt man über Rheniumpulver einen bei Zimmertemperatur mit Brom gesättigten Stickstoffstrom unter sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff streichen, so bildet sich oberhalb einer Reaktionstemperatur von 450° langsam ein dunkles Sublimat von grün-schwarzen Kristallen an den kalten Teilen des Reaktionsrohrs.

Das gebildete Rheniumbromid ist außerordentlich beständig. Es läßt sich bei etwa 500° sowohl im Vakuum als auch in Stickstoffatmosphäre unzersetzt sublimieren. Der Dampf ist dunkelgelb gefärbt mit einem Stich ins Grüne. An größeren Mengen des Bromids beobachtet man Schmelzen kurz ehe das Glasgefäß dunkle Rotglut erreicht hat. Unter dem Mikroskop erscheinen die Kristalle schwarz. Beim Erhitzen in Luft destilliert ein blaues Produkt ab, bei Zimmertemperatur ist das Bromid jedoch an der Luft völlig beständig.

Die Analysen des Rohrprodukts ergaben 53,9—54,4% Br und 43,6—44,5% Re (ber. für ReBr_3 56,27% Br und 43,73% Re). Eine größere Menge des Bromids wurde umsublimiert. Zur Analyse wurde das Sublimat in bicarbonat-alkalischer Lösung mit verdünntem H_2O_2 oxydiert. In einem Teil der oxydierten Lösung wurde das Re als Nitronperrhenat, in einem anderen Teil Br als AgBr gewichtsanalytisch bestimmt.

¹⁾ I. u. W. NODDACK, Das Rhenium. Leipzig, 1933.

²⁾ Ältere Arbeiten: I. u. W. NODDACK, Z. Elektrochem. **34** (1928), 629; BRISCOE, ROBINSON u. STODDAST, Journ. chem. Soc. **133** (1931), 2263.

Analyse:

Einwaage	% Br		% Re		Re : Br
	gef.	ber.	gef.	ber.	
2,6108	56,21	56,27	43,54	43,73	1 : 3,01
0,6991	56,36	56,27	43,66	43,73	1 : 3,01

Die Verbindung hat also die Formel ReBr_3 . Von I. und W. NODACK wird ReBr_3 als dunkelrote Substanz beschrieben. Eine Rotfärbung haben wir nur beim Auflösen von ReBr_3 in 4 n-Schwefelsäure beobachtet. HÖLEMANN¹⁾ hat diese Färbung des dreiwertigen Rheniums bei elektrolytischer Reduktion des Rheniums in saurer Lösung ebenfalls beobachtet.

Wenn der Stickstoff bei der Darstellung des Rheniumtribromids nicht ganz sauerstofffrei ist, bildet sich neben Rheniumbromid — bei tieferen Temperaturen nahezu ausschließlich — ein tief dunkelblaues Destillat. Die Blaufärbung von Rheniumverbindungen der Oxydationsstufen zwischen 4 und 7 bei Gegenwart von Sauerstoff ist immer wieder beobachtet worden. Hier handelt es sich sicher um ein oder mehrere Oxybromide, die sich auch bilden, wenn Tribromid an der Luft erhitzt wird. Die „blaue Substanz“ bildet bei Zimmertemperatur schön kristallisierende Nadeln, die beim Erwärmen bei etwa 50° schmelzen und schließlich in tief dunkelblauen Dampf übergehen. Als Destillationsrückstand verbleibt im Vakuum regelmäßig Rheniumbromid, das erst bei wesentlich höherer Temperatur sublimiert. Bei wiederholter Destillation der blauen Substanz hinterblieb jedesmal wieder ReBr_3 , so daß die Reingewinnung bei den Vorversuchen nicht gelang. Wir haben eine größere Menge analysiert:

Einwaage	% Br	% Re	Re : Br : O (?)
12,4517	51,29	41,80	1 : 2,86 : 1,925

Zusammenfassung

Bei 500° entsteht aus Rhenium im Bromdampf das sehr beständige grünschwärze Rheniumtribromid. ReBr_3 sublimiert in Stickstoffatmosphäre. — Bei Gegenwart von Sauerstoff bildet sich schon bei 400° ein dunkelblaues Destillat, das wahrscheinlich Oxybromid enthält.

Herrn Dr. PETZOLD sind wir für die Hilfe bei einigen Analysen zu großem Dank verpflichtet.

¹⁾ H. HÖLEMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **211** (1933), 195: vgl. hierzu W. MANCHOT u. J. DÜSING, Z. anorg. u. allg. Chem. **212** (1933), 21.

Jena, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. August 1933.